ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 JUIN 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue le 15 juin 1960, de M. **Marcel Dehalu**, Correspondant pour les sections des Académiciens libres et des applications de la science à l'industrie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants en signe de deuil.

La Notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. **Albert Pérard**.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Académie est informée

— de la Cérémonie organisée par la **Société d'Anthropologie de Paris**, le 29 juillet 1960, à l'occasion du centième anniversaire de sa fondation par Paul Broca;

— du Congrès annuel de la **Fédération des Sociétés allemandes de physique**, qui se tiendra à Wiesbaden, du 17 au 21 octobre 1960.

M. **Pierre Tardi** fait hommage du Tome 20, publié par lui, des *Travaux de l'Association internationale de géodésie : Rapports généraux et rapports nationaux établis à l'occasion de la onzième Assemblée générale. Toronto, 3-14 septembre* 1957. Fascicule I : *Triangulations.*Fascicule II : *Nivellements de précision.* Fascicule III : *Astronomie géodésique.*

M. **Louis Fage** présentant à l'Académie l'Ouvrage de M. Claude Delamare-Deboutteville sur la *Biologie des eaux souterraines littorales et continentales,* auquel il a collaboré s'exprime en ces termes : Le problème étudié dans cet Ouvrage est celui de la jonction des continents à la mer du point de vue de la biologie souterraine. Dans cette zone frontière s'interpénètrent en effet la faune interstitielle des sédiments littoraux marins et celle des nappes continentales d'eau douce. Quelles sont les conditions de milieu, les adaptations physiologiques nécessaires qui permettent ces échanges, quelle est leur importance ? Telles sont les

questions auxquelles répond M. Delamare avec la maîtrise que lui assurent ses recherches personnelles longuement poursuivies sur de nombreux rivages tant en France qu'à l'Étranger.

M. **Robert Courrier** fait hommage, de la part de Sir **Gavin de Beer**, de la seconde partie de l'ouvrage de celui-ci intitulé : *Darwin's notebooks on transmutation of species.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Sur le calcul du coefficient diamagnétique des atomes libres*, par Clément Courty.

2° René Fric. *Contribution à l'étude de l'évolution des idées de Lavoisier sur la nature de l'air et sur la calcination des métaux. — Une lettre de Guettard à Monnet au sujet des prismes basaltiques.*

3° *Ciba Foundation colloquia on endocrinology.* Volume 13. *Human pituitary hormones.* In honour of Professor B. A. Houssay.

4° United Kingdom Atomic energy authority. *Glossary of atomic terms.*

5° *The radiochemical Centre, Amersham, Buckinghamshire.*

6° Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti. Klinička Rentgenologija. *Kosti i zglobovi*, par Milan Smokvina.

7° Id. Željko Marković. *O dvjestagodišnjici Boskovićeve Philosophiæ naturalis Theoria.*

8° Institut de recherches scientifiques du Cameroun. *Recherches et études camerounaises*, n° 1.

ÉLECTIONS, DÉLÉGATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Chimie, en remplacement de M. *Paul Lebeau*, décédé.

Le nombre des votants étant 60, le scrutin donne les résultats suivants :

M. Georges Champetier	obtient......	32	suffrages
M. Maurice-Marie Janot	»	12	»
M. Paul Laffitte	»	9	»
M. Charles Prévost	»	4	»
M. Alain Horeau	»	3	»

M. **Georges Champetier**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

M. **Jean Lecomte** est délégué aux Cérémonies qui auront lieu à Londres, du 18 au 26 juillet 1960, à l'occasion du 300e anniversaire de la fondation de la **Royal Society**, les membres de la délégation précédemment formée étant empêchés.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIOLOGIE. — *Stimulation de l'hypertrophie hépatique compensatrice chez le Rat blanc par adjonction d'indol au régime alimentaire.* Note de MM. **Léon Binet**, **François Bourlière** et **Robert Molimard.**

Chez le Rat blanc, l'adjonction d'indol à un régime alimentaire largement équilibré augmente l'hypertrophie hépatique compensatrice mesurée 14 jours après une hépatectomie des deux tiers.

Une des premières manifestations visibles de l'hypertrophie qui siège dans le lobe restant après ablation des deux tiers de la masse hépatique du Rat est une stéatose massive.

On conçoit que les substances lipotropes aient été largement expérimentées quant à leur action sur cette stéatose, et éventuellement sur le processus de développement compensateur lui-même.

Nous avons montré dans un précédent article [2] que la choline exerçait une faible action inhibitrice sur l'hypertrophie compensatrice du foie du rat, telle qu'on peut l'apprécier au 14e jour suivant l'hépatectomie partielle.

Gershbein [3] avait montré que la *d-l*-éthionine, antimétabolite de la méthionine, exerçait une action inhibitrice sur la régénération. Mais cette inhibition était prévenue par la méthionine seule, et non par la choline, ce qui semble exclure que la *d-l*-éthionine agisse comme « antilipotrope » dans ce cas particulier. La méthionine, d'autre part, semble n'avoir aucun effet, ni sur la stéatose, ni sur la régénération [Amistani et coll. [1]].

A la suite des travaux menés dans notre Laboratoire par G. Wellers [4], [5], [6], il semble bien acquis que les processus de sulfoconjugaison de l'indol se font grâce aux acides aminés soufrés. La croissance de rats qui reçoivent une ration juste suffisante de méthionine est bloquée si on leur donne à ingérer de l'indol, et ne reprend que par adjonction au régime d'acides aminés soufrés.

Ceci tend à prouver que la glycuroconjugaison de l'indol est incapable de suppléer entièrement à la sulfoconjugaison, et qu'il est ainsi parfaitement possible de déterminer une carence fonctionnelle en méthionine grâce à l'indol, en dehors de toute action antimétabolique.

Nous avons donc voulu voir ce qu'il adviendrait de l'hypertrophie hépatique compensatrice si les rats étaient soumis à un régime comportant de fortes doses d'indol.

Matériel et méthodes. — L'hépatectomie partielle était réalisée pour tous les rats au cours de la même séance. Sous anesthésie à l'éther, les lobes médian et gauche du foie étaient excisés après ligature en bloc de leurs pédicules au catgut. 10 000 unités de pénicilline étaient laissés dans le péritoine avant fermeture.

Les lobes excisés étaient séchés de leur sang par expression douce à l'aide de papier filtre, puis pesés dans des boîtes tarées rodées, enfin desséchés à l'étuve à 100° C pendant 5 jours pour détermination du poids sec.

Le sacrifice avait lieu par décapitation 14 jours plus tard. Le lobe droit hypertrophié était alors prélevé, et son poids sec déterminé de la même façon.

Nous avons exprimé l'hypertrophie compensatrice sous forme de pourcentage, par le rapport du poids du foie retrouvé au jour du sacrifice et du poids idéal qu'on aurait dû retrouver à cette date, compte tenu du poids de l'animal et du poids des lobes excisés.

La formule que nous avons utilisée dérive d'une étude statistique du rapport pondéral des lobes hépatiques dans notre souche, qui nous a montré que le poids total du foie était égal à 1,53 fois le poids des lobes médian et gauche réunis.

Nous nous sommes servis dans les calculs du poids sec des lobes hépatiques.

$$\text{H}\,\% = \frac{\text{Poids du foie au sacrifice} \times 100}{\text{Poids des lobes excisés} \times 1{,}53} \times \frac{\text{Poids du rat à l'intervention}}{\text{Poids du rat au sacrifice}}.$$

On doit remarquer que, d'après cette notation, l'absence d'hypertrophie est exprimée par H % = 34,64 %, rapport du poids du lobe droit au poids hépatique total.

Pour chaque série d'animaux, nous avons fait suivre le taux de l'hypertrophie compensatrice de la déviation standard de la moyenne :

$$\sqrt{\frac{\Sigma(x-\bar{x})^2}{n(n-1)}}.$$

Nous avons utilisé pour cette expérience 17 rats mâles de souche Wistar-Commentry, provenant de l'élevage du Laboratoire, âgés de trois mois et demi et pesant en moyenne 250 g. Ils ont été gardés à + 22° C pendant la durée de l'expérience et recevaient *ad libitum* de l'eau de robinet comme boisson.

Ces rats ont été séparés par tirage au sort après l'intervention en deux groupes :

le premier, de neuf rats témoins qui recevaient *ad libitum* le régime alimentaire du laboratoire, fait de biscuits standard équilibrés;

le second, de huit rats, qui recevaient le même régime additionné de 250 mg d'indol pour 100 g de nourriture, préparé par imprégnation de la poudre de biscuits par une solution éthérée d'indol, suivie d'évaporation du solvant.

La consommation journalière de nourriture a été de 15 g par rat dans les deux groupes.

Résultats. — Pour les rats recevant le régime normal, l'hypertrophie compensatrice a été de

$$H\,\% = 71{,}78 \pm 0{,}81\,\%.$$

Pour les rats recevant le régime additionné d'indol, l'hypertrophie a été de

$$H\,\% = 78{,}08 \pm 2{,}46\,\%.$$

Cette différence est statistiquement significative ($p < 0{,}05$ par le test de t de Student).

La quantité de parenchyme néoformé (H %,34,64 %) a été de 17 % plus élevée chez les rats recevant de l'indol.

Discussion. — Même si l'indol a entraîné une consommation accrue de méthionine, il nous semble normal que nous n'ayons pas de résultats analogues à ceux obtenus par Gershbein avec la *d-l*-éthionine, car ce corps agit comme antimétabolite et non comme facteur de carence.

Nous ne pensons pas cependant que la teneur en indol de notre régime ait entraîné une véritable carence en méthionine. Avec des doses comparables d'indol, Wellers n'avait obtenu de carence que grâce à un régime à 6 % de caséine. Cependant, il est hors de doute qu'une grande partie de la méthionine a été déviée vers les mécanismes de sulfoconjugaison.

Il serait certes tentant de relier ces résultats avec ceux que nous avions obtenus avec la choline, en pensant qu'un déficit en méthionine a entraîné une baisse de synthèse de la choline, que nous avions vue douée d'une action inhibitrice sur l'hypertrophie compensatrice. Mais on ne peut envisager la sulfoconjugaison avec la méthionine qu'après qu'elle ait abandonné son radical méthyle. Il est peut-être possible cependant que la synthèse de la choline ait été quelque peu troublée devant une demande importante de sulfoconjugaison.

On peut, d'autre part, devant nos résultats invoquer l'action de l'indol sur le capital de l'organisme en homocystéine ou en cystéine, ou une toute autre action métabolique, sans pouvoir dans ces cas tenter de faire une synthèse.

Enfin, il est également possible que l'augmentation de travail demandée au foie ait fait se surajouter une hypertrophie fonctionnelle à une hypertrophie compensatrice. Mais on peut regretter qu'il n'y ait actuellement aucune donnée sur le mécanisme de l'hypertrophie fonctionnelle, et nous

devons donc considérer jusqu'à plus ample information une telle interprétation comme un subterfuge nosologique qui ne résoud rien.

Conclusion. — Faute d'arguments suffisants pour aboutir à une interprétation valable, nous devons nous borner à la simple constatation des faits, à savoir que l'adjonction d'indol au régime alimentaire augmente l'hypertrophie hépatique compensatrice mesurée 14 jours après une hépatectomie des deux tiers chez le Rat blanc.

(1) B. AMISTANI, L. BELLI, C. BORELLI et G. GHIRINGHELLI, *Arch. Sc. Med.*, 99, 1955, p. 143.
(2) L. BINET, J. DRY et R. MOLIMARD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 782.
(3) L. L. GERSHBEIN, *Amer. J. Physiol.*, 195, 1958, p. 670.
(4) G. WELLERS, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 35, 1953, p. 1341.
(5) G. WELLERS, *J. Physiologie*, 47, 1955, p. 295.
(6) G. WELLERS et G. BOËLLE, *Arch. Internat. Physiol. Biochim.*, 68, 1960, p. 299.

(*Centre de Gérontologie Claude-Bernard
et Laboratoire de Physiologie de la Faculté de Médecine de Paris.*)

MÉCANIQUE. — *Vérification expérimentale de la théorie héréditaire des déformations plastiques.* Note (*) de M. **Gustavo Colonnetti.**

Dans le cadre des essais ayant pour but le contrôle de la théorie héréditaire des déformations plastiques un problème se pose : à savoir de quelle manière se modifiera le diagramme des déformations élastiques (et donc des contraintes) lorsque la déformation totale ira croissant linéairement avec le temps.

Pour répondre à une telle question nous nous rapporterons à l'expression de la déformation plastique ([1])

$$\bar{\varepsilon}(\mathrm{T}) = a_1 \omega y \frac{\mathrm{T}^2}{2} + a_2 \omega^2 y^2 \frac{\mathrm{T}^3}{3} + \ldots$$

que nous écrirons plus simplement sous la forme

$$\bar{\varepsilon} = \mathrm{K}_1 y + \mathrm{K}_2 y^2 + \mathrm{K}_3 y^3 + \ldots$$

étant

$$\mathrm{K}_1 = a_1 \omega \frac{\mathrm{T}^2}{2},$$

$$\mathrm{K}_2 = a_2 \omega^2 \frac{\mathrm{T}^3}{3},$$

$$\mathrm{K}_3 = a_3 \omega^3 \frac{\mathrm{T}^4}{4}.$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Pour chaque valeur de la vitesse de déformation totale (c'est-à-dire pour $\omega = \mathrm{Cte}$) les coefficients K sont proportionnels aux successives puissances de T et déterminent des diagrammes des $\bar{\varepsilon}$ dont la courbure devient de plus en plus marquée avec le temps.

On peut se faire une idée de l'allure du phénomène en se rapportant à un cas particulier; par exemple au cas que, dans une précédente occasion ([2]), nous avons traduit analytiquement par l'équation

$$\bar{\varepsilon} = \mathrm{K}_3 y^3 \qquad \left(\mathrm{K}_3 = \frac{1}{200}\right).$$

Soit $\mathrm{T} = 1$ la durée de cette expérience; et supposons qu'elle puisse s'arrêter à l'instant

$$\mathrm{T} = 0{,}8$$

ou bien se prolonger jusqu'à l'instant

$$\mathrm{T} = 1{,}2.$$

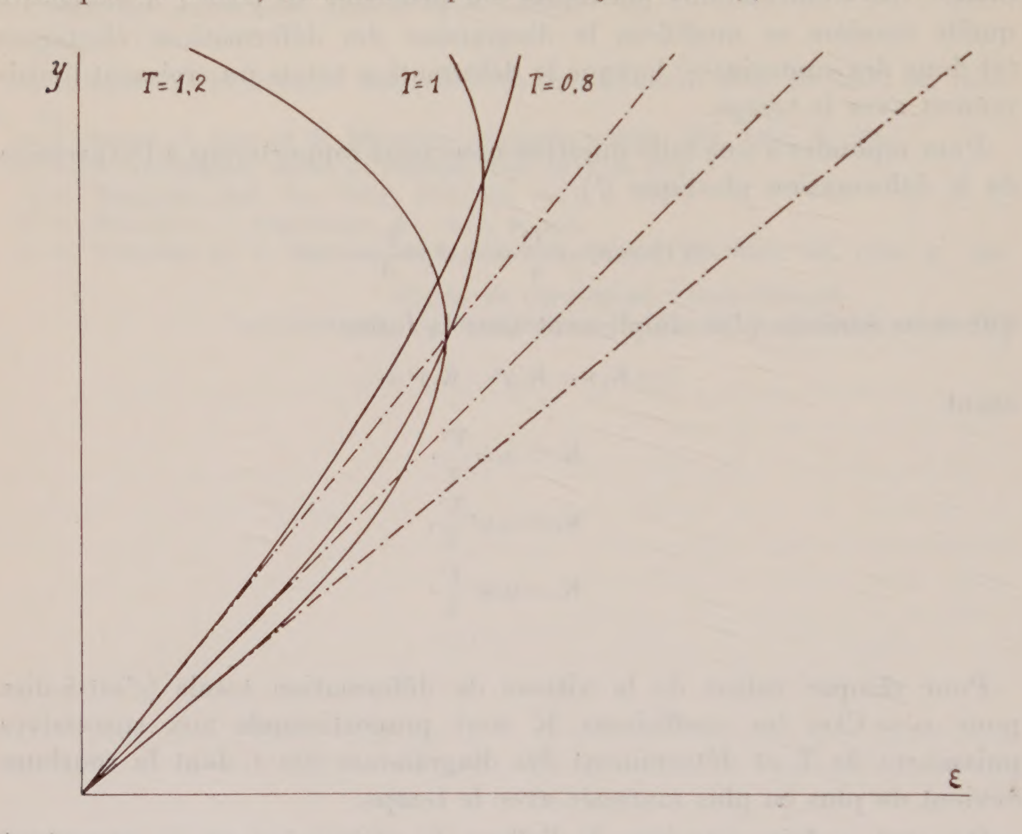
Dans le premier cas le coefficient K_3 prendra la valeur

$$\frac{1}{200}(0{,}8)^4 = \frac{1}{488}.$$

Dans le second :

$$\frac{1}{200}(1,2)^4 = \frac{1}{96}.$$

A ces valeurs correspondent les courbes représentées sur la figure. L'expérience — réalisée dans les Laboratoires de l'Institut Dynamométrique de Turin, utilisant le procédé déjà décrit ([3]) — nous a donné



des résultats que mes collaborateurs, MM. Bray et Distefano, documenteront dans une Note qui va paraître dans les *Atti* de l'Académie des Sciences de Turin.

(*) Séance du 30 mai 1960.
([1]) G. Colonnetti, *Pontificiæ Academiæ Scientiarum Scripta varia*, n° 19, 1960, p. 94.
([2]) *Ibid.*, p. 94 et 98.
([3]) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2489.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur un ensemble indépendant de foncteurs primitifs pour le calcul propositionnel, lequel constitue son propre dual.* Note (*) de M. **Alan Rose**, présentée par M. Louis de Broglie.

Church a démontré ([1]) que la disjonction conditionnée et les constantes logiques t, f forment un ensemble complet de foncteurs connectifs indépendants pour le calcul propositionnel et qu'on obtient la duale d'une formule de ce système en écrivant celle-ci à rebours et en changeant de place les constantes t, f. Deux autres ensembles complets de foncteurs connectifs indépendants ont été trouvés par l'auteur ([2]); dans chaque cas on a obtenu la duale d'une formule en écrivant celle-ci à rebours. L'objet de cette Note est de démontrer que si

$$\text{(1)}\qquad \mathrm{GPQR} =_{\mathrm{T}} \mathrm{AAKPQKPNRKQNR},$$

alors le calcul propositionnel à deux valeurs ayant comme foncteurs primitifs G, t et f est fonctionnellement saturé, les foncteurs primitifs sont indépendants et l'on obtient la duale d'une formule en changeant de place les constantes t, f. Ainsi, par exemple, si nous définissons les foncteurs A, K par

$$\mathrm{APQ} =_{\mathrm{df}} \mathrm{GPQ}f, \qquad \mathrm{KPQ} =_{\mathrm{df}} \mathrm{GPQ}t,$$

alors la duale de la formule Apq est Kpq.

Nous démontrons d'abord que le système est fonctionnellement saturé. Nous définissons le foncteur N par

$$\mathrm{NP} =_{\mathrm{df}} \mathrm{G}ft\mathrm{P}.$$

Puisque nous avons déjà défini le foncteur A il s'ensuit aussitôt que le système est fonctionnellement saturé. Nous aurions pu également donner la définition

$$\mathrm{NP} =_{\mathrm{df}} \mathrm{G}tf\mathrm{P},$$

de sorte que chacune de ces deux définitions de la négation soit la duale de l'autre.

Notons ensuite que

$$t =_{\mathrm{T}} \mathrm{N}f, \qquad f =_{\mathrm{T}} \mathrm{N}t$$

et que

$$\mathrm{NGNPNQNR} =_{\mathrm{T}} \mathrm{NAAKNPNQKNPRKNQR} =_{\mathrm{T}} \mathrm{KKAPQAPNRAQNR} =_{\mathrm{T}} \mathrm{AAKPQKPNRKQNR}$$

(puisque chacune des deux dernières formules prend la valeur T si au moins deux des formules P, Q, NR prennent la valeur T, et seulement dans ce cas). Ainsi, si P′, Q′, R′ sont les duales de P, Q, R respectivement, la duale de GPQR est GP′Q′R′. Notre règle pour obtenir la duale d'une formule s'ensuit aussitôt.

Nous démontrons enfin que les foncteurs primitifs sont indépendants. Notons d'abord que l'indépendance de G s'établit sans difficulté aucune. Nous démontrons ensuite que si la formule P ne contient pas d'autres symboles que G et *f* alors elle prendra toujours la valeur F. Soit n le nombre de fois que le symbole G se rencontre dans P. Nous allons établir notre résultat en appliquant à n le principe de l'induction forte.

Si $n = 0$ alors P est *f* et le résultat s'ensuit aussitôt. Maintenant nous tenons le résultat comme établi pour tout nombre entier non négatif au-dessous de n et nous l'établissons pour n. Puisque nous avons maintenant $n \geqq 1$ il s'ensuit que P a la forme $GP_1P_2P_3$. En vertu de notre hypothèse d'induction, P_1 et P_2 prennent toujours la valeur F et le résultat s'ensuit aussitôt du tableau de valeurs pour le foncteur G. L'indépendance de la constante *t* s'ensuit aussitôt. Pour la constante *f*, la démonstration se fait de façon semblable.

Maintenant, par une méthode exactement pareille à celle dont on s'est servi pour démontrer le théorème correspondant [3] pour la disjonction conditionnée, nous pouvons démontrer que le foncteur G et les quantificateurs universel et existentiel forment un ensemble complet de foncteurs connectifs indépendants pour l'*Erweiterter Aussagenkalkül* à deux valeurs et qu'on obtient la duale d'une formule de ce système en changeant de place les quantificateurs universel et existentiel. Ainsi, par exemple, si l'on définit l'incompatibilité et la négation conjointe par

$$\mathrm{SPQ} =_{\mathrm{df}} \mathrm{G}\Sigma pp\,\mathrm{G}\Sigma pp\,\Pi pp\,\mathrm{PQ}, \qquad \mathrm{JPQ} =_{\mathrm{df}} \mathrm{G}\Pi pp\,\mathrm{G}\Pi pp\,\Sigma pp\,\mathrm{PQ}$$

respectivement, alors la duale de la formule S*pq* est J*pq*.

Si l'on préfère que la négation constitue sa propre duale, on peut remplacer le foncteur G par le foncteur H où

$$\mathrm{HPQR} =_{\mathrm{T}} \mathrm{AAKPNQKPRKNQR}.$$

Alors on peut définir l'implication et la négation par

$$\mathrm{CPQ} =_{\mathrm{df}} \mathrm{H}t\mathrm{PQ}, \qquad \mathrm{NP} =_{\mathrm{df}} \mathrm{CP}f$$

et la duale de HPQR par HR′Q′P′. Ainsi la duale de NP est NP′.

Si l'on remplace la notation de Łukasiewicz par celle de Hilbert, la formule HPQR étant remplacée par $\langle \mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C} \rangle$, on pourra obtenir la duale d'une formule en écrivant celle-ci à rebours et en changeant de place

les constantes t et f. Ainsi, par exemple, si l'on définit la conjonction et la disjonction par

$$\mathfrak{A} \& \mathfrak{B} =_{\mathrm{df}} \langle \mathfrak{A}, t, \mathfrak{B} \rangle, \qquad \mathfrak{A} \vee \mathfrak{B} =_{\mathrm{df}} \langle \mathfrak{B}, f, \mathfrak{A} \rangle,$$

la duale de la formule

$$(X \& \bar{Y}) \vee \overline{Y \vee \bar{Z}}$$

(c'est-à-dire $\langle\langle t, \langle\langle t, Z, f \rangle, f, Y \rangle, f \rangle, f, \langle X, t, \langle t, Y, f \rangle\rangle\rangle$),

est

$$(X \vee \bar{Y}) \& \overline{Y \& \bar{Z}}$$

(c'est-à-dire $\langle\langle\langle t, Y, f \rangle, f, X \rangle, t, \langle t, \langle Y, t, \langle t, Z, f \rangle\rangle, f \rangle\rangle$).

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) *Portugal. Math.*, 7, 1948, p. 87.

(2) *Math. Annalen*, 126, 1954, p. 144.

(3) *J. Symbol. Log.*, 18, 1953, p. 63.

ALGÈBRE. — *Représentation des algèbres polyadiques pour anneau.* Note (*) de M. **Léon Le Blanc**, transmise par M. Gaston Julia.

Une description purement algébrique est donnée des algèbres polyadiques qui correspondent aux théories mathématiques qui sont des extensions de la théorie des anneaux commutatifs avec élément unité et de caractéristique infinie.

1. Dans cette Note nous utilisons la terminologie et les résultats établis dans trois Notes précédentes ([1]), ([2]), ([3]). Soit Δ un anneau et soit (B, E) une égalité booléenne sur Δ. Nous dirons que (B, E) est une *égalité booléenne pour anneau* si (B, E) est compatible avec l'addition et la multiplication. Soit Φ l'espace (booléen) des relations d'équivalence sur Δ qui sont compatibles avec l'addition et la multiplication et soit ξ l'espace des idéaux de Δ dont la topologie est la topologie d'ensemble. Soit g une fonction de Φ sur ξ définie par

$$g(\varphi) = \{t : t \in \Delta, \varphi(t, 0) = 1\}.$$

Alors g est un homéomorphisme de Φ sur ξ. Si (B, E) est une égalité booléenne pour anneau sur Δ et Ψ est l'espace dual de (B, E), alors $g(\Psi)$ est, par définition, l'*espace dual* d'idéaux de (B, E). Si Π est un sous-espace booléen non vide de ξ, alors l'*égalité Booléenne duale* (B, E) de Π est définie comme suit : B est l'algèbre duale de Π, et E est définie par

$$E(s, t) = \{\theta : \theta \in \Pi, s - t \in \theta\}$$

pour tout s, t dans Δ; (B, E) est alors une égalité booléenne pour anneau. Si η est un endomorphisme de Δ, on étend η à une transformation $\tilde{\eta}$ de ξ dans ξ par $\tilde{\eta}\theta = \eta^{-1}\theta$ pour tout idéal θ dans ξ. Pour tout endomorphisme η, $\tilde{\eta}$ est continue; nous dirons que η laisse un sous-ensemble Π de ξ *invariant* si $\tilde{\eta}\theta \in \Pi$ quand $\theta \in \Pi$.

Théorème I. — *Soient* (B, E) *une égalité booléenne pour anneau sur* Δ, Π *l'espace dual d'idéaux de* (B, E), *et* G *le semi-groupe des endomorphismes sur* Δ *qui laissent* Π *invariant. Alors il existe un et un seul homomorphisme* S *de* G *dans le semi-groupe des endomorphismes de* B *tel que* $S(\eta)E(s, t) = E(\eta s, \eta t)$ *pour tout* η *dans* G *et tout* s, t *dans* Δ.

2. Une *algèbre de transformation pour anneau* est une algèbre de transformation (B, I, S, E) avec égalité E, localement finie de degré infini, munie de deux constantes distinguées o et 1, deux opérations binaires commutatives et associatives dénotées par $i + j$ et ij, une opération unaire dénotée par $-i$, et telle que, pour toute variable i, j et k dans I.

(R₁) $$i + \bar{0} = i,$$

(R₂) $$i + (-i) = \bar{0},$$

(R₃) $$i(j + k) = ij + ik,$$

(R₄) $$i.\bar{1} = i,$$

(R₅) $E(ni, \bar{0}) \leq E(i, \bar{0})$ pour tout entier posisif n, où $ni = i + \ldots + i$ (n fois).

L'algèbre B sera appelée une *algèbre polyadique pour anneau* si B est, de plus, une algèbre polyadique. Si B est une algèbre de transformation pour anneau, alors l'ensemble des termes de B sous les opérations $i+j$, ij et $-i$ forme un anneau. Soit Δ le sous-anneau engendré par I et $\overline{1}$ (ici, on identifie une variable i avec le terme induit par i).

Théorème II. — *L'anneau* Δ *est* (*isomorphe à*) *l'anneau des polynomes sur l'anneau des entiers et avec indéterminés dans* I.

Pour le reste de cette Note, Δ dénotera l'anneau des polynomes sur l'anneau des entiers et avec indéterminés dans I. Le théorème précédent indique que si $t \in \Delta$, alors t agit comme un terme dans toute algèbre de transformation pour anneau. Si τ est une transformation sur I, alors τ possède une et une seule extension à un endomorphisme de Δ. Nous conservons le même symbole τ pour dénoter cet endomorphisme. Si $s \in \Delta$, K est un sous-ensemble de I et (s/K) est une fonction de I dans Δ définie par $(s/\mathrm{K})\, i = s$ si $i \in \mathrm{K}$ et $(s/\mathrm{K})\, i = i$ si $i \notin \mathrm{K}$, alors (s/K) possède une et une seule extension à un endomorphisme de Δ. Nous conservons le même symbole (s/K) pour dénoter cet endomorphisme.

3. Une algèbre de transformation pour anneau est dite *minimale* si elle ne contient pas de sous-algèbre propre qui est une algèbre de transformation pour anneau. La notion d'algèbre polyadique pour anneau minimale est définie d'une façon analogue. Si B est une algèbre de transformation pour anneau minimale, alors (B, E) est une égalité booléenne pour anneau sur Δ. L'*espace dual d'idéaux* de B est, par définition, l'espace dual d'idéaux de (B, E).

Théorème III. — *Soit* B *une algèbre de transformation pour anneau minimale et soit* Π *l'espace dual d'idéaux de* B, *alors* Π *possède les propriétés suivantes :*

(3.1) *si* $\theta \in \Pi$, $i \in \mathrm{I}$, $ni \in \theta$, n *entier* $\neq 0$, *alors* $ni \in \theta$;

(3.2) *si* τ *est une transformation sur* I, K *un sous-ensemble de* I *et* $s \in \Delta$, *alors* τ *et* (s/K) *laissent* Π *invariant. Inversement, si* Π *est un ensemble non-vide compact d'idéaux satisfaisant* (3.1) *et* (3.2), *alors il existe une et une seule algèbre de transformation pour anneau minimale dont l'espace dual d'idéaux est* Π.

Si B est l'algèbre de transformation pour anneau dont l'espace dual d'idéaux est l'espace Π de tous les idéaux satisfaisant (3.1), alors B est l'algèbre « libre », en ce sens que toute autre algèbre de transformation pour anneau minimale est un quotient de B. Si B est une algèbre de transformation pour anneau et si φ est une valuation de B, alors φ sera appelée *admissible* si φ préserve les sommes existentielles de la forme $\sum(i, \mathrm{E}(i, t)$ où $t \in \Delta$ et t est indépendant de i.

Théorème IV. — *Soit* B *l'algèbre de transformation pour anneau libre. Si* V *est un ensemble de valuations admissibles de* B, *alors la complétion*

polyadique de B par rapport à V est une algèbre polyadique pour anneau minimale. Inversement, si A est une algèbre polyadique pour anneau minimale, alors A est la complétion polyadique de B par rapport à un ensemble de valuations admissibles de B. Si A est la complétion polyadique par rapport à l'ensemble V de toutes les valuations admissibles de B, alors A est l'algèbre polyadique pour anneau libre.

(*) Séance du 16 mai 1960.
(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3552.
(2) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3766.
(3) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3928

TOPOLOGIE ALGÈBRIQUE. — *Sur le théorème de Hurewicz-Fadell.*

Note de M. **Weishu Shih**, présentée par M. René Garnier.

Soit E un espace fibré de base B, de fibre F et de groupe structural G. Supposons que l'espace fibré principal E_G associé à E soit tel que sa restriction au $n^{\text{ième}}$ squelette de B soit un espace fibré trivial; alors on va construire des éléments

$$\xi_m \in H^m(B, H_{m-1}(G)), \qquad \text{où} \quad n+1 \leqq m \leqq 2n,$$

dont le premier ξ_{n+1} n'est autre que la classe fondamentale de E; ensuite on va voir comment ces classes déterminent la suite spectrale E_r, $r \leqq 2n$, de l'espace fibré E.

On va supposer que les coefficients sont pris dans un corps [1] pour simplifier, et qu'on désigne par $\overline{W}(G)$ l'espace classifiant du groupe G. L'hypothèse faite pour E_G montre que E_G est isomorphe à un espace fibré induit par une application

$$f: \quad B \to \overline{W}(G),$$

telle que $f_i(B_i) = s_0^i e_0$, $i \leqq n$; c'est-à-dire f applique le $n^{\text{ième}}$ squelette de B au point de base de $\overline{W}(G)$. Ceci entraîne que f est le composé d'une application

$$f': \quad B \to \overline{W}(G)^{[n]},$$

avec l'injection canonique de $\overline{W}(G)^{[n]}$ dans $\overline{W}(G)$, où $X^{[n]}$ désigne le $n^{\text{ième}}$ complexe d'Eilenberg de X qui est la fibre du $n^{\text{ième}}$ système de Postnikov $X^{(n)}$ de X :

$$e \to X^{[n]} \to X \to X^{(n)} \to e.$$

Or on a $\overline{W}(G)^{(n)} \simeq \overline{W}(G^{(n-1)})$, donc $\overline{W}(G)^{[n]} \approx \overline{W}(G^{[n-1]})$, ce qui démontre que E_G est une extension de groupe structural d'un espace fibré de groupe $G^{[n-1]}$ défini par $f' : B \to \overline{W}(G^{[n-1]})$. D'autre part, comme l'espace fibré universel $W(G^{[n-1]})$ admet une base n-connexe, $\overline{W}(G^{[n-1]})$ et une fibre $(n-1)$-connexe, il existe ainsi les transgressions

$$g_m: \quad H_m(\overline{W}(G^{[n-1]})) \to H_{m-1}(G^{[n-1]}), \qquad \text{où} \quad n+1 \leqq m \leqq 2n.$$

Donc il existe un et un seul élément

$$\bar{g}_m \in H^m(\overline{W}(G^{[n-1]}); H_{m-1}(G^{[n-1]}))$$

qui correspond à g_m par le théorème des coefficients universels. Alors on a défini

$$\xi_m \in H^m(B; H_{m-1}(G)), \qquad \text{où} \quad n+1 \leqq m \leqq 2n$$

comme étant l'image de $\overline{g}_m$ par l'homomorphisme

$$H^m(\overline{W}(G^{(n-1)}), H_{m-1}(G^{(n-1)})) \to H^m(B, H_{m-1}(G))$$

induit par f' et l'homomorphisme $H_{m-1}(G^{(n-1)}) \to H_{m-1}(G)$ défini par l'injection de $G^{(n-1)}$ dans G.

Les classes ξ_m et l'homomorphisme

$$H_*(F) \otimes H_*(G) \to H_*(F)$$

induit par l'opération de G sur F, permettront de considérer l'homomorphisme défini par le cap-produit avec la classe ξ_m :

$$\xi_m \cap : \quad H_p(B, H_q(F)) \to H_{p-m}(B, H_{q+m-1}(F)).$$

Maintenant on va utiliser $\xi_m \cap$ pour construire deux sortes de sous-groupes $D^m_{p,q}$ et $R^m_{p,q}$ de $H_p(B, H_q(F))$:

1° $\alpha_0 \in D^m_{p,q}$, $n+2 \leq m \leq 2n$. Si et seulement s'il existe une suite

$$\alpha_i \in H_{p-i}(B, H_{q+i}(F)) \qquad (0 \leq i \leq m-n-2),$$

telle que

$$\xi_{m-i} \cap \alpha_0 + \xi_{m-i-1} \cap \alpha_1 + \ldots + \xi_{n+1} \cap \alpha_{m-i-(n+1)} = 0 \qquad [1 \leq i \leq m-(n+1)];$$

2° $\beta \in R^m_{p,q}$, $n+3 \leq m \leq 2n$, si et seulement s'il existe une suite

$$\beta_i \in H_{p+m-i-1}(B, H_{q-m+i+2}(F)) \qquad (0 \leq i \leq m-n-3)$$

telle que

$$\xi_{m-i} \cap \beta_0 + \xi_{m-i-1} \cap \beta_1 + \ldots + \xi_{n+1} \cap \beta_{m-i-(n+1)} = 0 \qquad [2 \leq i \leq m-(n+1)]$$

et que

$$\beta = \xi_{m-1} \cap \beta_0 + \xi_{m-2} \cap \beta_1 + \ldots + \xi_{n+2} \cap \beta_{m-n-3}.$$

De plus,

$$R^{n+2}_{p,q} = \operatorname{Im} \xi_{n+1} \cap H_{p+n+1}(B, H_{q-n}(F)).$$

Enfin on a la généralisation du théorème de Hurewicz-Fadell :

THÉORÈME. — *La suite spectrale* E_m, $m \leq 2n$, *de l'espace fibré* E *en fonction de l'homologie de la base et de la fibre sera donnée par*

$$E_2^{p,q} = E_r^{p,q} \qquad (2 \leq r \leq n+1),$$

$$E_m^{p,q} = \frac{D^m_{p,q}}{R^m_{p,q}} \qquad (n+2 \leq m \leq 2n).$$

$$d_{n+1} = \xi_{n+1} \cap,$$

$$d_m \alpha_0 = \xi_m \cap \alpha_0 + \xi_{m-1} \cap \alpha_1 + \ldots + \xi_{n+2} \cap \alpha_{m-n-2}.$$

(1) Cette restriction peut être évitée; le détail sera donné plus tard.

(2) H. CARTAN, *Séminaire*, 1956-1957.

(3) E. FADELL et W. HUREWICZ, *Ann. Math.*, 68, n° 2, 1958.

(4) J. C. MOORE, *Symposium Inter. de Topologia Algebrica*, 1958.

CALCUL ANALOGIQUE. — *Application de la méthode des effets élémentaires aux réseaux superposés.* Note (*) de M. **Jean Boscher**, présentée par M. Joseph Pérès.

La méthode des effets élémentaires fournit la solution de certains problèmes de conditions aux limites pour les équations aux dérivées partielles du second ordre résolues à l'aide de réseaux électriques [1]. Cette méthode permet de résoudre des problèmes analogues pour les équations aux dérivées partielles du quatrième ordre étudiées à l'aide de réseaux superposés.

En effet, dans un domaine (D) limité par un contour (C), soit une fonction $\Phi(x, y)$ régie par le système d'équations suivant :

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(p\frac{\partial S}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(q\frac{\partial S}{\partial y}\right)=0, \tag{1}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(m\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(n\frac{\partial \Phi}{\partial y}\right)=C(x, y)\,S(x, y), \tag{2}$$

m, n, p, q, C étant des fonctions connues de x et de y. On sait que la fonction Φ peut être déterminée à l'aide d'un ensemble de deux réseaux superposés.

Supposons constitués ces réseaux dont les résistances dépendent des valeurs des fonctions m, n, p, q et C. La détermination des effets élémentaires est alors la suivante.

Les nœuds du contour du réseau A (réseau de la fonction Φ) étant tous portés au potentiel zéro, on applique successivement en chaque nœud du contour du réseau B (réseau de la fonction S) un potentiel unité, les autres nœuds du contour de ce réseau étant au potentiel zéro. On mesure alors dans chaque cas les valeurs des dérivées normales sur les contours des réseaux A et B. Par exemple, pour un certain nœud I du contour du réseau B, porté au potentiel unité, on est conduit à imposer en chaque nœud J de ce contour un potentiel $[S]_{ij}$ tel que $[S]_{ij}=1$ pour $j=i$ et $[S]_{ij}=0$ pour $j\neq i$, et l'on mesure en chaque nœud J les dérivées normales correspondantes $[dS/dn]_{ij}$ et $[d\Phi/dn]_{ij}$.

On obtient ainsi deux tableaux des effets élémentaires des dérivées normales des fonctions S et Φ, la fonction Φ étant supposée nulle sur le contour (C). Or en général la fonction Φ n'est pas nulle au contour du domaine (D). On considère alors une fonction $\varphi(x, y)$ régie dans le même domaine (D) par l'équation aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(m\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(n\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)=0. \tag{3}$$

Au contour d'un réseau, dont les résistances dépendent des fonctions m et n, on impose successivement en chaque nœud un potentiel unité, les

autres nœuds étant au potentiel zéro. On mesure alors les effets élémentaires relatifs aux dérivées normales : pour le nœud I de (C) porté au potentiel unité on obtient ainsi la valeur de la dérivée normale élémentaire $[d\varphi/dn]_{ij}$ en chaque nœud J.

Ces différents tableaux d'effets élémentaires réalisés, considérons quelques cas de données aux limites.

a. Soit d'abord les données les plus classiques pour une fonction telle que Φ, c'est-à-dire : valeurs de la fonction Φ, et de sa dérivée normale $(d\Phi/dn)_i$ connues en chaque nœud I du contour (C).

Si l'on retranche de la fonction Φ la fonction φ ayant les mêmes valeurs sur (C) que Φ ($\varphi_i = \Phi_i$), on obtient alors une fonction $\Psi(x, y)$ régie par les mêmes équations que la fonction Φ et devant satisfaire aux données aux limites suivantes :

$$\Psi_i = \Phi_i - \varphi_i = 0,$$

$$\left(\frac{d\Psi}{dn}\right)_i = \left(\frac{d\Phi}{dn}\right)_i - \left(\frac{d\varphi}{dn}\right)_i = \left(\frac{d\Phi}{dn}\right)_i - \Phi_j\left[\frac{d\varphi}{dn}\right]_{ji}.$$

La sommation des termes $\Phi_j[d\varphi/dn]_{ji}$ étant faite, en appliquant la convention de l'indice muet, pour $j = 1, 2, \ldots, n$, n étant le nombre total de nœuds au contour. En outre, qu'il s'agisse de la fonction Φ ou de la fonction Ψ, il est évident que c'est la même fonction $S(x, y)$ qui intervient dans le second membre de l'équation (2).

Or, les effets élémentaires conduisent à la relation suivante :

$$\left(\frac{d\Phi}{dn}\right)_i - \Phi_j\left[\frac{d\varphi}{dn}\right]_{ji} = \left(\frac{d\Psi}{dn}\right)_i = S_j\left[\frac{d\Phi}{dn}\right]_{ji},$$

la sommation étant toujours faite pour $j = 1, 2, \ldots, n$. Le premier membre étant connu, on dispose de cette façon d'un système de n équations linéaires obtenues en faisant successivement $i = 1, 2, \ldots, n$, système dont les solutions S_j sont les valeurs au contour (C) de la fonction S. La fonction S est alors définie par une condition aux limites du type Dirichlet; il est facile d'en déterminer le champ et par suite celui de la fonction Φ.

b. Considérons maintenant le cas où les conditions aux limites sont deux relations linéaires faisant intervenir les valeurs au contour Φ_i et S_i des fonctions Φ et S et les valeurs $(d\Phi/dn)_i$ et $(dS/dn)_i$ de leurs dérivées normales.

Supposons par exemple, à titre indicatif, que ces relations soient, en tout nœud I de (C), de la forme

$$\Phi_i + a_i\left(\frac{dS}{dn}\right)_i = b_i, \qquad \left(\frac{d\Phi}{dn}\right)_i + c_i S_i = d_i,$$

a_i, b_i, c_i et d_i étant des coefficients de valeur connue et tels que la solution existe et soit unique.

Les effets élémentaires nous fournissent alors les relations suivantes :

$$\left(\frac{d\Phi}{dn}\right)_i = S_j\left[\frac{d\Phi}{dn}\right]_{ji} + \Phi_j\left[\frac{d\varphi}{dn}\right]_{ji},$$

$$\left(\frac{dS}{dn}\right)_i = S_j\left[\frac{dS}{dn}\right]_{ji},$$

les sommations des seconds membres étant toujours faites pour $j = 1, 2, \ldots, n$.
En reportant les expressions de $(d\Phi/dn)_i$ et $(dS/dn)_i$ dans les données aux limites :

$$\Phi_i + a_i S_j\left[\frac{dS}{dn}\right]_{ji} = b_i,$$

$$\Phi_j\left[\frac{d\varphi}{dn}\right]_{ji} + S_j\left[\frac{d\Phi}{dn}\right]_{ji} + c_i S_i = d_i,$$

on obtient, en faisant successivement $i = 1, 2, \ldots, n$, un système de $2n$ équations linéaires dont les solutions Φ_i et S_i sont les valeurs en chaque nœud I de (C) des fonctions Φ et S.

A titre indicatif, nous citerons l'exemple d'application de la méthode à des fonctions biharmoniques Φ admettant les axes Ox et Oy et leurs bissectrices comme axes d'antisymétrie, le domaine (D) étant un carré centré en O et de côtés parallèles à Ox et Oy. Les matrices des effets élémentaires sur les dérivées normales ont été déterminées avec une largeur de maille égale à 1/20e de la longueur des côtés du carré. Les fonctions Φ et S ont été déterminées avec une précision égale à celle qu'on peut obtenir, soit par l'étude directe à l'aide des réseaux superposés, soit par la méthode de relaxation, en utilisant naturellement la même largeur de maille que pour les effets élémentaires.

L'utilisation de la méthode des effets élémentaires pour la résolution d'équations aux dérivées partielles du quatrième ordre est particulièrement indiquée, soit lorsqu'on a à déterminer plusieurs fonctions Φ satisfaisant aux mêmes équations aux dérivées partielles dans le même domaine (D), soit, lorsque les conditions aux limites sont telles qu'elles ne permettent pas d'utiliser les méthodes de résolution classique.

Notons encore, que la méthode des effets élémentaires ne concerne pas exclusivement les dérivées normales, mais qu'il est également possible de dresser les tableaux des effets élémentaires pour des dérivées d'ordre quelconque prises suivant une direction fixée. On peut ainsi envisager l'application de la méthode aux systèmes de conditions aux limites les plus divers.

Enfin ces différents tableaux d'effets élémentaires peuvent être également déterminés à l'aide de la méthode de « relaxation ».

(*) Séance du 23 mai 1960.
(1) *Comptes rendus*, 250, 1959, p. 448.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Étude géométrique du maximum de vraisemblance pour des processus stochastiques laplaciens.* Note (*) de M. **Albert Hanen**, présentée par M. Louis de Broglie.

On considère une famille de fonctions aléatoires laplaciennes ne différant que par leurs points moyens. On observe la réalisation de l'une d'elles pendant un intervalle de temps fini. On donne les principes d'une construction de l'estimation la plus vraisemblable du point moyen.

Soit $D \subset R^n$. $V_M(\omega)$ le vecteur aléatoire $X(\omega) + M$, où M parcourt D et $X(\omega)$ est un vecteur aléatoire laplacien, à valeurs dans R^n, de moyenne nulle, de matrice de covariance Γ inversible. On observe une réalisation de l'un des $V_M(\omega)$, et l'on veut estimer M par la méthode du maximum de vraisemblance. Sur R^n, où est défini le produit scalaire

$$\langle u, v\rangle = \sum_{i=1}^{n} u_i v_i, \tag{1}$$

on peut également introduire le produit scalaire

$$(u, v) = \langle u, \Gamma^{-1} v\rangle = \langle \Gamma^{-\frac{1}{2}} u, \Gamma^{-\frac{1}{2}} v\rangle, \tag{2}$$

les produits scalaires (1) et (2) définissent sur R^n la même topologie. On montre aisément le

Théorème 1. — *Si* U *est le point observé, l'estimation la plus vraisemblable de* M *est la projection de* U *sur* D, *au sens du produit scalaire* (2). *Si* D *est convexe fermé dans* R^n, *cette projection est unique.*

Extension aux processus gaussiens. — Considérons une famille de fonctions aléatoires $V_\rho(t, \omega) = U(t, \omega) + \rho(t)$, $0 \leq t \leq T$, où $U(t, \omega)$ est laplacien, de moyenne nulle, de covariance $\Gamma(t, \tau)$ continue, et où ρ est une fonction numérique certaine, parcourant $C \subset L^2[0, T]$.

On observe x, réalisation de l'une des V_ρ, durant $[0, T]$. Supposons Γ, opérateur défini sur $L^2[0, T]$ par $\Gamma(t, \tau)$ tel que $\Gamma z = 0 \Rightarrow z = 0$. Si λ_i désigne ses valeurs propres et φ_i ses vecteurs propres, φ_i forme un système orthonormal complet dans $L^2[0, T]$ muni du produit scalaire

$$[x, y] = \int_0^T x(t)\, y(t)\, dt. \tag{3}$$

Presque sûrement, $V_\rho(t, \omega) \in L^2(0, T)$ et peut se représenter par la suite de variables aléatoires laplaciennes $[V_\rho(t, \omega), \varphi_i] = V_{\rho,i}(\omega)$, indépendantes, de moyennes $[\rho, \varphi_i]$, d'écarts type $\sqrt{\lambda_i}$. Pour définir la valeur de ρ la plus vraisemblable, on est tenté, puisque $\lambda_n \to 0$ et $[\rho, \varphi_n]$ également, d'appliquer à la famille de vecteurs $(V_{\rho,i})_{i=1}^{i=n}$ les résultats de la première partie, puis de passer à la limite pour $n \to \infty$.

Soit Ψ_n l'application de $L^2[0, T]$ sur R^n :

$$\rho \rightarrow \Psi_n(\rho) = ([\rho, \varphi_1], [\rho, \varphi_n]).$$

L'ensemble des points moyens de $(V_{\rho,i})_{i=1}^{i=n}$ est $D_n = \Psi_n(C)$. La réalisation de $(V_{\rho,i})_{i=1}^{i=n}$ observée est $\Psi_n(x)$. La matrice Γ_n^{-1} correspondante est la matrice diagonale d'éléments $(1/\lambda_i)_{i=1}^{i=n}$. Soit $m_n^*(x)$ la projection de $\Psi_n(x)$ sur D_n, au sens du produit scalaire (2) induit par Γ_n.

Le théorème 1 s'applique si D_n est convexe fermé dans R_n. D'autre part, pour passer à ρ, on peut supposer que Ψ_n, restreinte à C, est biunivoque. Si $\Psi_n^{-1}(m_n^*(x))$ converge au sens d'une certaine topologie sur C, alors la limite sera prise comme estimation de ρ la plus vraisemblable.

Introduisons les notations suivantes :

$\mathcal{H} = L^2[0, T]$. $\mathcal{H}_n$ = sous-espace vectoriel engendré par $(\varphi_1, \ldots, \varphi_n)$, P_n le projecteur de $\mathcal{H}$ sur $\mathcal{H}_n$ au sens (3). D domaine des valeurs de l'opérateur hermitien $> 0\ \Gamma^{1/2}$ $\left(x \in D \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{\infty}([x, \varphi_i]^2/\lambda_i) < \infty \right)$, D_1 le domaine des valeurs de Γ $\left(x \in D_1 \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{\infty}([x, \varphi_i]^2/\lambda_i^2) < \infty \right)$. Exprimons dans $\mathcal{H}_n$ le problème précédent, au moyen de l'isomorphisme canonique g_n,

$$\lambda = (\lambda_1, \ldots, \lambda_n) \in R^n \rightarrow g_n(\lambda) = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \varphi_i \quad \text{de } R^n \text{ sur } \mathcal{H}_n.$$

$g_n(m_n^*(x)) = u_n^*(x)$, projection de $P_n(x)$ sur $P_n(C) = C_n$, au sens du produit scalaire

$$(2') \qquad \langle\langle x, y \rangle\rangle = \sum_{i=1}^{n} \frac{[x, \varphi_i][y, \varphi_i]}{\lambda_i}, \qquad \forall\, x, y \in \mathcal{H}_n.$$

D_n convexe fermé dans $R^n \rightleftharpoons C_n$ convexe fermé dans $\mathcal{H}_n$, muni de $(2') \rightleftharpoons (a)$.

Ψ_n biunivoque sur $C \rightleftharpoons P_n$ biunivoque sur $C \rightleftharpoons (b)$.

Si (b), $\Psi_n^{-1}(m_n^*(x)) \cap C = P_n^{-1}(u_n^*(x)) \cap C$.

Théorème 2. — *D, muni du produit scalaire*

$$(4) \qquad \langle\langle x, y \rangle\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{[x, \varphi_i][y, \varphi_i]}{\lambda_i} = \left[\Gamma^{-\frac{1}{2}} x, \Gamma^{-\frac{1}{2}} y\right]$$

est un espace de Hilbert $\supset \mathcal{H}_n$. La projection de D sur $\mathcal{H}_n$, au sens (4) n'est autre que P_n restreinte à D.

Si C est convexe compact dans D, muni de (4), (a) est vérifiée.

(*) Séance du 8 juin 1960.

HYDRAULIQUE. — *Cheminées d'équilibre : étude non linéaire de l'asservissement* $Q(H+Z) = Cte$. Note (*), de M. **Lefteri Sideriadès**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. L'asservissement $Q(H+Z)=Cte$ (notations usuelles, H, niveau du réservoir par rapport aux turbines) est assurément le plus classique parmi les divers types qui ont été envisagés pour les systèmes constitués par les cheminées d'équilibre. Et cela à un double titre : d'une part, les grandeurs considérées sont directement accessibles par des mesures, d'autre part, la loi du réglage à puissance constante permet de passer sous silence les paramètres définissant la structure de la conduite forcée. On doit cependant remarquer que le couplage de cette conduite avec la chambre d'équilibre fait apparaître un terme supplémentaire dans l'expression de P (perte de charge dans la galerie d'amenée + énergie cinétique). D'où une possibilité de diminuer la section critique, qui demeure cependant grande, la stabilité étant défavorisée par les conditions de fonctionnement à une puissance supérieure à l'énergie potentielle que fournit le système dans le fonctionnement à vannage bloqué; la hauteur réelle $H+Z$ est en effet supérieure à la hauteur nette H servant à définir cette énergie potentielle. Il en résulte une dispersion des sections critiques à adopter, qui peuvent être supérieures ou inférieures à la section de Thoma.

On peut montrer dans le cas précis de cet asservissement, moyennant l'hypothèse simplificatrice — mais non restrictive en ce qui concerne la conduite des calculs — d'un rendement sensiblement constant des turbines, que la section critique peut être nettement supérieure à celle de Thoma dans les cas fortement non linéaires. Les procédés de l'analyse topologique permettent une discussion à peu près complète de ce type de problème.

2. Les équations sont les suivantes :

$$(1)\qquad \begin{cases} fW = FV + Q, \\ \dfrac{L}{g}\dfrac{dW}{dt} + Z + PW^2 = 0, \\ Q(H+Z) = K. \end{cases}$$

En posant $x = W$, $y = Z$ on obtient le système dynamique :

$$\frac{dx}{X} = \frac{dy}{Y} = \frac{dt}{T};$$

$$(2)\qquad \begin{cases} X = -F(H+y)(y+Px^2), \\ Y = \dfrac{L}{g}[fx(H+y) - K], \\ T = \dfrac{LF}{g}(H+y). \end{cases}$$

3. La discussion topologique fait apparaître les résultats qualitatifs suivants (*fig.* 1) :

— le système comporte une courbe « frontière » T = O qui est la droite $y = - H$. Cela n'est pas gênant, car la zone de fonctionnement est précisément définie par $y > - H$;

— la parabole $y = - P x^2$ est le lieu des positions d'équilibre (si elles existent); sa position ne dépend pas de l'énergie utilisée K;

— la courbe de réglage est l'hyperbole équilatère $fx (H + y) = K$ dont les asymptotes sont constituées par la droite frontière et l'axe Oy;

— ces deux courbes se coupent (en général) en deux points dont A est le foyer et B le col. Suivant que le système est stable ou instable, les courbes

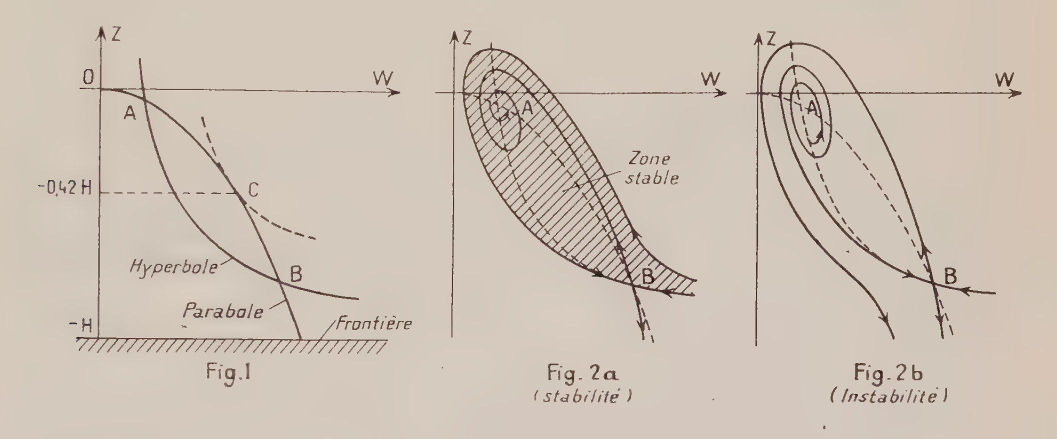


Fig. 1 Fig. 2 a (stabilité) Fig. 2 b (Instabilité)

intégrales présentent la disposition de la figure 2*a* ou 2*b*.

4. Du point de vue de la stabilité, seul le point A peut constituer une position d'équilibre stable si la condition suivante est satisfaite :

$$F > \frac{Lf}{2gP(H + y_A)}. \tag{3}$$

C'est la forme de la condition de Thoma, mais au lieu d'une hauteur fixe, il intervient la cote du point A par rapport aux turbines.

Pour la puissance maximale physiquement réalisable, les deux courbes précédentes sont tangentes en un point C. En écrivant que l'équation aux abscisses des points d'intersection a une racine double, on obtient la puissance maximale K_M et la cote du point C :

$$\left\{ \begin{aligned} K_M &= 0,38 f H \sqrt{\frac{H}{P}}, \\ y_C &= - 0,42\, H. \end{aligned} \right. \tag{4}$$

D'où il résulte que la section critique maximale est théoriquement :

$$F_M = \frac{1,72\, Lf}{2g\, PH}. \tag{5}$$

5. Du point de vue de la sécurité, une bonne marge est obtenue en écartant les points A et B de façon qu'on ait $2x_A < x_B$, soit sensiblement

$$y_A > -0,2\,H. \tag{6}$$

Une conséquence directe intéressante de ce résultat est la validité de l'hypothèse quasi linéaire des oscillations. On montre en effet que le système (1) est alors équivalent à l'oscillateur suivant :

$$\ddot{z} + 2\beta\dot{z} + \omega_0^2 z = 0, \qquad z = y - y_A;$$

$$\left\{\begin{aligned} &2\beta = \frac{K\Omega_0^2}{fH}\left(\frac{2PF}{f} - \frac{L}{gH}\right), \\ &\omega_0^2 = \Omega_0^2\left[1 - \frac{2P}{H}\left(\frac{K}{fH}\right)^2\right], \\ &\Omega_0^2 = \frac{gf}{LF}. \end{aligned}\right. \tag{7}$$

Ce qui permet de déterminer la période et le décrément des oscillations. Pour l'exemple de la chute de Cordeac, avec les valeurs des paramètres indiquées par MM. Chevalier et Hug [1] on trouve une période de 372 s et un décrément $d = 2\beta/\omega = 0,0985$ soit un rapport de deux oscillations successives égal à 1,43, valeurs qui semblent se rapprocher davantage des résultats expérimentaux.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) J. Chevalier et M. Hug, *La Houille Blanche*, n° 6, décembre 1957.

ASTROPHYSIQUE. — *Etude spectrophotométrique de* Nova Herculis 1960. Note de M. **Schame Weniger**, transmise par M. André Danjon.

Le spectre de *Nova Herculis* 1960 a été photographié pendant la période post-maximale. Son étude photométrique fournit les intensités de différentes raies par rapport à celle de la raie H_β; la largeur des raies, quelques détails sur leur structure, le décrément Balmer et quelques données sur les raies interstellaires.

J'ai photographié le spectre de *Nova Herculis* 1960 à l'Observatoire de Haute-Provence au cours des nuits des 12, 17, 18 et 19 mars dernier, c'est-à-dire pendant son stade post-maximal. J'ai utilisé le spectrographe à un prisme de flint attaché au télescope de 120 cm. La largeur de la fente du spectrographe employé était de 35 μ et une pose de 5 m suffisait pour obtenir une bonne densité des clichés (103 *a*F Kodak). Les spectres de la nova étaient toujours encadrés des raies de référence (Hg, Cd, He et Fe). L'étalonnage photométrique des clichés a été fait avec le photomètre à pénombre. Les intensités des raies de la nova ont été comparées aux intensités du fond continu des étoiles Be, de température de couleur connue, photographiées sur la même plaque. Les valeurs des intensités ont été ensuite corrigées pour tenir compte de l'absorption atmosphérique sélective. Les spectres obtenus montrent des raies larges en émission. Les raies de la série de Balmer ont été observées jusqu'à H_8 et leurs contours ont été déterminés sauf celui de la raie H_α qui est toujours surexposée.

La figure 1 montre une partie du spectre photographié le 12 mars.

Le tableau I contient les longueurs d'onde de quelques raies observées, leur identification, le rapport de leur intensité absolue à celle de la raie H_β prise arbitrairement égale à 100 et leur largeur moyenne exprimée en kilomètres par seconde.

Tableau I.

Longueur d'onde.	Identification.	Intensité (*) 12 mars 1960.	17 mars 1960.	18 mars 1960.	19 mars 1960.	Largeur (km/s).	Remarques.
5875.....	He I	–	41	40	–	2930	Surexposé
5169.....	Fe II	28	12	22	31	3200	Léger blend
5018.....	Fe II	19	20	35	43	2900	Léger blend
4924.....	Fe II	18	13	20	24	2500	Léger blend
4861.....	H_β	100	100	100	100	2460	–
4640.....	N III + N II + Fe II	21	19	29	43	3600	Bande très large
4340.....	H_γ	23	21	24	25	2200	–
4102.....	H_δ	14	12	16	13	2060	–
3970.....	H_ε	11	9	11	10	2600	Blend possible par la raie Ca II
3889.....	H_ζ	10	7	8	8	2600	Blend possible

(*) Les intensités mesurées comprennent le fond sous-jacent éventuel.

Décrément Balmer. — On voit d'après ce tableau que les intensités relatives des raies Balmer ont la valeur moyenne suivante : H_β (100); H_γ (23); H_δ (14); H_ε (10) et H_ζ (8).

TABLEAU II.

Raies.	Déplacement (*) (km/s).	Nature de la composante.
5 878 He I....	+ 380	Maximum
	+ 100	Minimum
	450	Maximum
	1 700	Absorption
5 169 Fe II...	+ 660	Maximum
	Non déplacé	Minimum
	— 200	Maximum
	600	Minimum
	900	Maximum
5 018 Fe II...	+ 550	Maximum
	+ 370	Minimum
	+ 200	Maximum
	— 150	Minimum
	— 330	Maximum
H_β..........	+ 860	Maximum I
	+ 700	Minimum I
	+ 450	Maximum II
	+ 150	Minimum II
	— 125	Maximum III
H_γ..........	+ 800	Maximum I
	+ 700	Minimum I
	+ 380	Maximum II
	+ 70	Minimum II
	— 50	Maximum III
	— 300	Minimum III
	— 450	Maximum IV

Raies.	Déplacement (*) (km/s).	Nature de la composante.
H_δ..........	+ 760	Maximum I
	+ 600	Minimum I
	+ 400	Maximum II
	+ 200	Minimum II
	— 50	Maximum III
	— 250	Minimum III
	— 400	Maximum IV
	—1 100	Absorption
H_ε..........	+ 700	Maximum I
	+ 500	Minimum I
	+ 250	Maximum II
	— 50	Minimum II
	— 150	Maximum III
	— (4)	Absorption : H interstellaire
	— 650	Maximum IV
	—1 600	Absorption
H_ζ..........	+ 720	Maximum I
	+ 550	Minimum I
	+ 400	Maximum II
	— 50	Minimum II
	— 200	Maximum III
	— 600	» IV
	— 1600	Absorption
3 933 Ca II...	+1 050	Maximum
	+ 650	»
	+ 320	Minimum
	Non déplacé	Maximum
	10	Absorption : K interstellaire
	170	Minimum
	— 315	Maximum
	-1 000	Absorption

(*) Les valeurs des déplacements ont été corrigées de la vitesse radiale due au mouvement orbital de la Terre.

En outre, les spectres présentent d'autres raies larges qui sont, soit en partie superposées à d'autres, soit fortement surexposées. Les raies 6 678 He I, 6 482 N II, 6 364-6 300 [O I] se trouvent sur les ailes de la raie H . Les raies 6 242 N II-6 234 He II, 6 171 He II-6 167 N II, 5 317-5 265 Fe II, 4 556-4 520-4 515 Fe II, 4 481 Fe II-4 469 O II, 4 244-4 233 Fe II, 4 179-4 174 Fe II empiètent fortement les unes sur les

autres. Les raies 5 755, 5 680 N II sont surexposées; la raie 5 577 [O I] est noyée dans le continu. Dans la région 4 040-4 070 Å on soupçonne des raies fines en absorption dont les longueurs d'onde correspondent à 4 043 (4 046 Fe I), 4 049 Zr II, 4 053 Ti II, 4 064 Fe I, 4 067 Fe I (*fig.* 1).

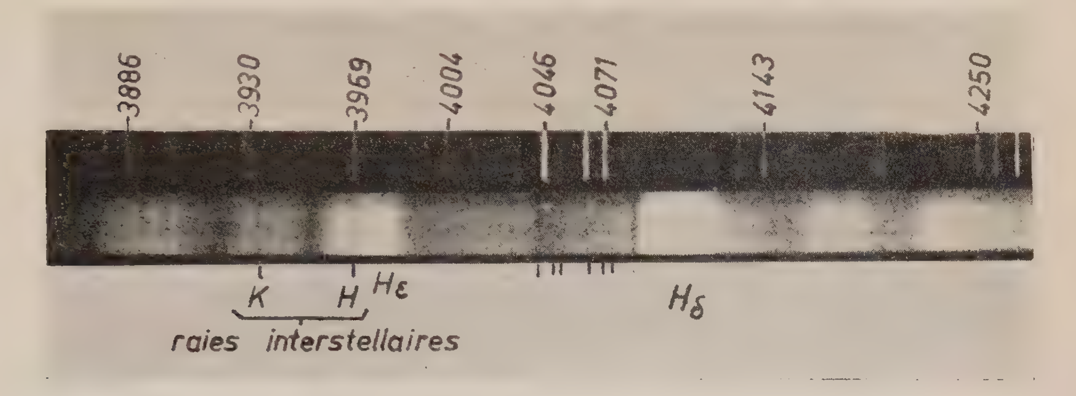


Fig. 1.

La structure des raies est caractérisée par le tableau II. Il comporte pour quelques raies, le déplacement moyen et la nature des composantes de structure.

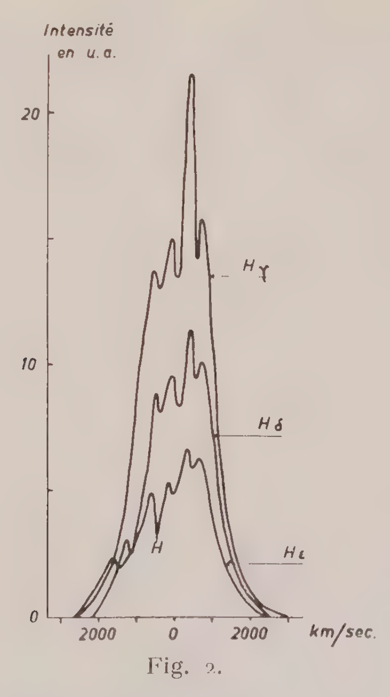


Fig. 2.

La figure 2 reproduit les profils des raies H_γ, H_δ et H_ε photographiées le 19 mars. Les raies H et K interstellaires sont visibles sur les spectres. La raie H est superposée à la raie H_ε. La raie K se trouve sur la raie large 3 933 Ca II stellaire. La valeur de leur largeur équivalente est de 0,5 Å équivalent pour la raie K et de 0,3 Å équivalent pour la raie H.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Calcul numérique de la répartition du potentiel d'une grille disposée entre deux plaques parallèles.* Note (*) de Mme **Claude Peligry**, transmise par M. Léopold Escande.

Le potentiel d'une grille entre deux plaques a été étudié au point de vue théorique ([1]); mais on n'a que des formules approchées, valables seulement lorsque la section des fils de la grille est petite par rapport à la distance des deux plaques.

Il est intéressant d'étudier ce problème numériquement sans tenir compte de la restriction précédente et en supposant que les fils de la grille ont une section circulaire G. Étant données les symétries du système, il suffit de calculer le potentiel dans un domaine limité par les plaques P_1 et P_2, et par deux perpendiculaires à ces plaques dont l'une passe par le centre d'un cercle G et l'autre est l'axe de symétrie de G et du cercle voisin. On a alors à résoudre le problème suivant : connaissant le potentiel sur P_1, P_2 et G, et compte tenu des symétries précédentes, déterminer le potentiel partout à l'intérieur du domaine.

On recouvre à cet effet le domaine d'un quadrillage et on l'opère par la méthode itérative usuelle de Gauss-Seidel, en remplaçant l'équation de Laplace par les équations aux différences finies, à l'approximation du second ordre ([2]); près de la grille on utilise la formule relative à des branches inégales ([3]).

On a d'abord calculé les trois solutions élémentaires :

1° $V = 10^4$ sur P_1, $V = 0$ sur G et P_2;

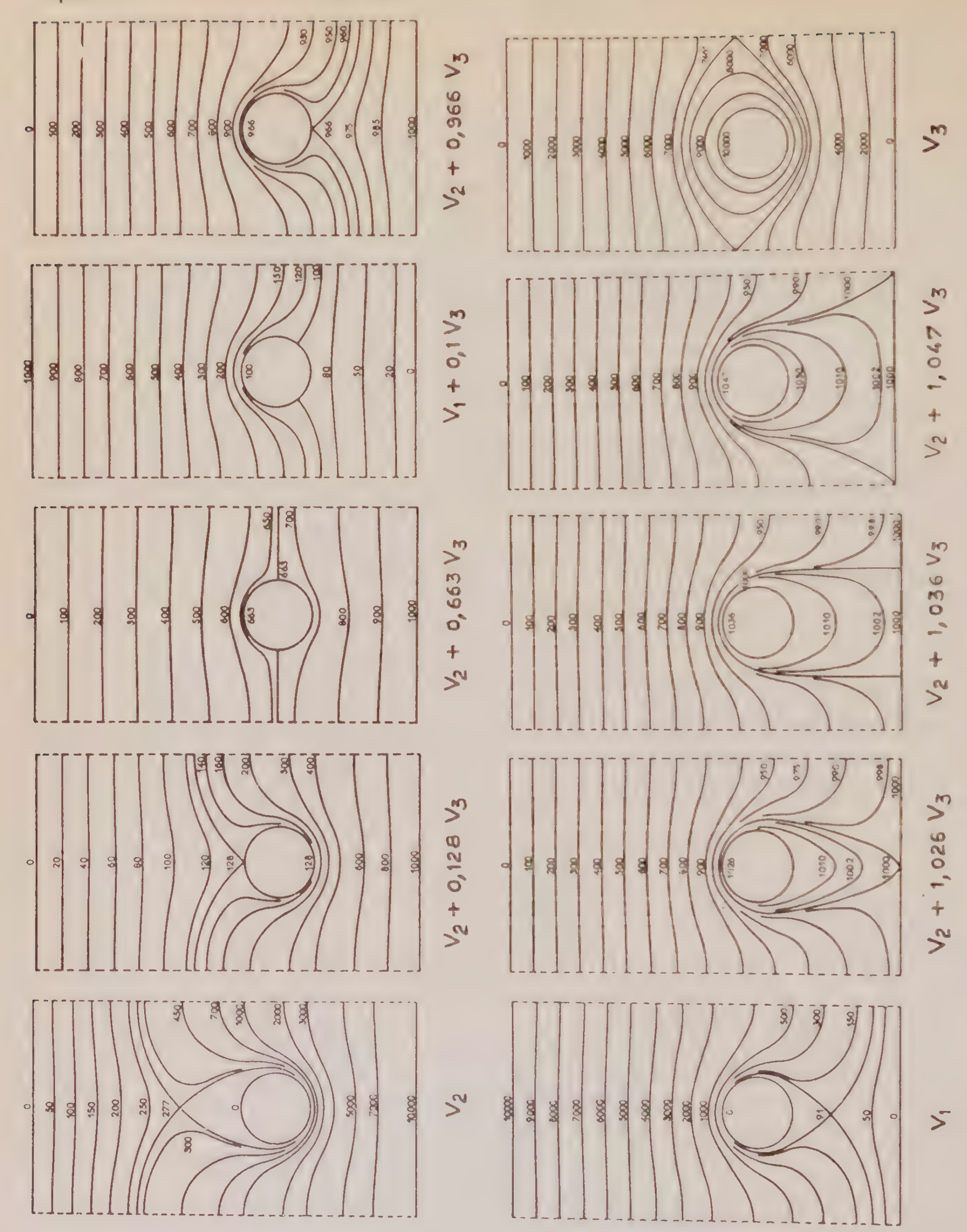
2° $V = 10^4$ sur P_2, $V = 0$ sur G et P_1;

3° $V = 10^4$ sur G, $V = 0$ sur P_1 et P_2.

En superposant ces trois solutions, après multiplication par des facteurs λ_1, λ_2, λ_3, soit $V = \lambda_1 V_1 + \lambda_2 V_2 + \lambda_3 V_3$, on obtient tous les états d'équilibre de ce système de trois conducteurs. Les figures correspondent aux principaux types de réseaux d'équipotentielles qu'on peut obtenir en superposant seulement deux solutions.

Ce qui les caractérise, c'est la position d'un point double où le champ électrique a ses deux composantes nulles. On déplace ce point en choisissant convenablement le facteur λ. L une des composantes du champ électrique est déjà nulle pour les points choisis (axes de symétrie, surface des conducteurs) et il suffit d'annuler l'autre. Pour cela on utilise l'expression dissymétrique de la dérivée à l'approximation du second ordre ([4]), et l'on détermine ainsi λ.

P_1	0 0 10 000	0 0 10 000	0 0 10 000	0 0 10 000	0 0 10 000	0 0 10 000	0 0 10 000
	706 41 9 253	705 41 9 254	704 42 9 254	703 42 9 255	701 43 9 256	700 43 9 257	700 43 9 257
	1 412 82 8 506	1 411 82 8 507	1 409 83 8 508	1 405 84 8 510	1 402 86 8 512	1 400 87 8 514	1 399 87 8 514
	2 120 122 7 758	2 118 123 7 759	2 114 124 7 762	2 108 127 7 765	2 102 129 7 769	2 098 131 7 772	2 096 131 7 773
	2 831 161 7 008	2 828 162 7 010	2 821 165 7 014	2 810 169 7 021	2 800 173 7 027	2 793 176 7 031	2 790 177 7 033
	3 548 197 6 254	3 543 199 6 257	3 530 204 6 265	3 513 211 6 276	3 496 218 6 286	3 483 223 6 294	3 479 225 6 297
	4 275 230 5 495	4 267 233 5 500	4 245 242 5 513	4 215 253 5 531	4 186 265 5 549	4 166 273 5 561	4 158 276 5 566
	5 018 257 4 725	5 004 262 4 734	4 966 276 4 757	4 917 296 4 788	4 869 315 4 816	4 835 328 4 836	4 823 333 4 844
	5 789 273 3 938	5 764 282 3 954	5 700 306 3 994	5 616 338 4 045	5 538 370 4 092	5 483 393 4 125	5 463 401 4 136
	6 609 272 3 119	6 565 287 3 148	6 452 327 3 221	6 311 381 3 307	6 183 434 3 383	6 095 471 3 434	6 064 485 3 451
	7 517 241 2 242	7 434 266 2 300	7 232 335 2 434	6 995 426 2 579	6 788 513 2 699	6 651 574 2 775	6 603 596 2 801
	8 591 161 1 248	8 423 202 1 375	8 047 319 1 634	7 647 475 1 878	7 322 619 2 059	7 117 716 2 168	7 047 750 2 204
G	10 000 0 0	9 619 61 [illegible]	8 866 263 851	8 225 537 1 238	7 738 771 1 491	7 447 921 1 632	7 350 972' 1 678
			9 654 134 212	8 628 639 733	7 958 1 008 1 034	7 582 1 225 1 193	7 461 1 295 1 244
			10 000 0 0	8 676 877 447	7 884 1 398 718	7 462 1 674 864	7 330 1 760 910
			9 192 135 71	8 192 1 469 339	7 440 2 033 527	7 052 2 314 634	6 936 2 396 668
	10 000 0 0	9 347 620 32	8 041 1 796 164	7 160 2 533 307	6 632 2 952 416	6 370 3 152 478	6 308 3 197 494
	7 606 2 327 67	7 327 2 583 90	6 716 3 125 159	6 164 3 595 241	5 775 3 915 310	5 556 4 090 353	5 490 4 143 367
	5 769 4 142 89	5 639 4 259 103	5 332 4 528 140	5 007 4 806 187	4 748 5 022 230	4 590 5 152 258	4 538 5 194 268
	4 192 5 725 83	4 127 5 782 91	3 967 5 921 112	3 781 6 080 139	3 621 6 215 164	3 518 6 301 181	3 483 6 330 187
	2 743 7 195 62	2 711 7 223 66	2 629 7 293 77	2 529 7 379 92	2 438 7 456 106	2 378 7 507 116	2 357 7 524 119
	1 358 8 609 33	1 345 8 620 35	1 310 8 650 40	1 266 8 688 46	1 226 8 722 52	1 198 8 746 56	1 188 8 751 58
P_2	0 10 000 0	0 10 000 0	0 10 000 0	0 10 000 0	0 10 000 0	0 10 000 0	0 10 000 0



(*) Séance du 13 juin 1960.

([1]) *Voir* É. Durand, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson et Cie, Paris, 1953, p. 311.

([2]) *Ibid.*, p. 434, formule (5).

([3]) *Ibid.*, p. 435, formule (11).

([4]) *Voir* É. Durand, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson et Cie, Paris, 1953, p. 434, formule (7).

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Expression des grandeurs thermodynamiques en termes d'une fonction de distribution de quasi-particules.* Note (*) de MM. **Roger Balian** et **Cyrano De Dominicis**, présentée par M. Francis Perrin.

Méthode de calcul des grandeurs thermodynamiques à densité donnée pour un système anisotrope; cas particulier de la température nulle.

Dans une Note précédente [1] nous avons calculé les grandeurs thermodynamiques en termes d'une fonction de distribution de quasi-particules F_k. Les valeurs moyennes de l'énergie $\bar{E}$ et du nombre de particules $\bar{N}$, pour un ensemble grand canonique, dans la limite d'un très grand volume Ω, sont données par

$$(1) \qquad \bar{E} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}\, \varepsilon_k F_k + D\{F\},$$

$$(2) \qquad \bar{N} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}\, F_k^- = \frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}\, [1 + \exp\{-\alpha + \beta\varepsilon_k + \beta W_k\}]^{-1},$$

F_k^- et W_k sont définis par I(4) et I(5); D est une fonctionnelle de F^- donnée par la somme des contributions des diagrammes vide-vide connexes, et où une ligne répétée, relative à un même état k, a toujours le même sens. Ces contributions sont calculées dans la formulation indépendante du temps en affectant : 1° à chaque interaction un élément de matrice; 2° à chaque ligne k répétée ou non un facteur statistique unique $F_k^{\pm}$ suivant son sens; 3° entre chaque interaction un dénominateur égal à l'énergie d'excitation lue sur le diagramme; l'énergie attachée à chaque état peut être prise de la forme $\varepsilon_k + U_k$ où U_k est quelconque (en particulier $U_k = 0$ ou $U_k = W_k$), pourvu que les interactions apparaissant sur les diagrammes comprennent un potentiel externe diagonal $(-U)$. Pour calculer ces contributions, il faut préciser le comportement des dénominateurs au voisinage de leurs zéros, ce qui est décrit par exemple par la règle [I(c)] [1]. Cette règle n'est cependant pas suffisante pour calculer les contributions individuelles des diagrammes de type polarisation à température non nulle (bien que leur somme à un ordre donné soit calculable).

1. Laissant de côté ce genre de difficultés, supposons qu'on désire calculer l'énergie moyenne E d'un système de N particules. On peut procéder par itération. Partant de $W_k^{(0)} = 0$, on a

$$(3) \qquad F_k^{(0)} = [1 + \exp\{-\alpha^{(0)} + \beta\varepsilon_k\}]^{-1},$$

$$(4) \qquad N = \frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}\, F_k^{(0)},$$

qui déterminent $\alpha^{(0)}$; on calcule alors, en utilisant $F_k^{(0)}$ comme facteur statistique, la quantité $W_k^{(1)}$ (et donc $D^{(1)}$ et $E^{(1)}$). A nouveau on a

$$F_k^{(1)} = [1 + \exp(-\alpha^{(1)} + \beta\varepsilon_k + \beta W_k^{(1)})]^{-1}, \tag{5}$$

$$\bar{N} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d\vec{k}\, F_k^{(1)}. \tag{6}$$

qui déterminent $\alpha^{(1)}$; en utilisant $F_k^{(1)}$ comme facteur statistique, on a $W_k^{(2)}$, $E^{(2)}$; et ainsi de suite jusqu'à ce que $W_k^{(n+1)}$ ne diffère plus sensiblement de $W_k^{(n)}$.

Nous avons supposé le système homogène mais pas nécessairement isotrope. En cas d'anisotropie, W_k dépend aussi de la direction de l'impulsion $\vec{k}$.

2. Considérons ce qui se passe à température nulle en laissant de côté les difficultés provenant d'effets de type « collectif » et qui se manifestent par exemple dans les classes des diagrammes en échelle [phénomène de Cooper [2]] ou de polarisation (plasmons); il suffirait d'arrêter les contributions à D, à un ordre fini dans la constante de couplage. Le procédé d'itération énoncé plus haut est inchangé; les équations du type (4)-(6) sont remplacées par la condition que le nombre d'états compris dans le volume

$$\varepsilon_k + W_k^{(n)}(\mu^{(n-1)}) \leq \mu^{(n)} \tag{7}$$

soit égal à N, ce qui définit $\mu^{(n)}$. L'égalité (7) fournit les approximations successives à la surface de Fermi et à l'impulsion de Fermi $\vec{k}_F$ (qui dépend de la direction). μ est l'énergie de Fermi (limite de α/β).

En cas *d'isotropie*, le système d'équations couplées décrit plus haut, dégénère : la surface de Fermi reste sphérique à chaque approximation et l'impulsion de Fermi (indépendante de la direction) la définit entièrement. L'équation (2) sera toujours satisfaite si l'on définit k_F par

$$N = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{k<k_F} d\vec{k}. \tag{8}$$

L'équation (1), maintenant découplée, se réduit pour $U_k = 0$ au développement de Goldstone [3], qui n'est pas valable pour des systèmes anisotropes [4].

3. L'énergie de « quasi-particule » $\varepsilon_k + W_k$ est la dérivée fonctionnelle de D par rapport à F_k. Cette énergie dépend de la règle de régularisation [I(*c*)] employée (et n'a pas véritablement de sens physique), sauf à température nulle et pour $\vec{k} = \vec{k}_F$; dans ce cas en effet, si U_k est tel que $U_{k_F} = W_{k_F}$ (en particulier si $U_k = W_k$), les énergies d'excitation sont toujours positives et l'on peut omettre les parties imaginaires introduites par [I(*c*)]. Les difficultés signalées pour les diagrammes du type polarisation disparaissent à température nulle avec ce choix de U_k.

4. Un calcul concret des grandeurs thermodynamiques devrait plutôt utiliser le potentiel de Gibbs

$$(9)\qquad A = \frac{1}{\beta}\frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}\,[F_k^- \log F_k^- + (1 - F_k^-)\log(1 - F_k^-) + (\beta\varepsilon_k - \alpha)F_k^-] + D$$

qui est stationnaire pour des variations de F^- à α constant; ou encore l'énergie libre $F = A + \overline{N}(\alpha, \beta)$ qu'on peut écrire

$$(10)\qquad F = \frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}\left[\frac{1}{\beta}\log(1 - F_k^-) - W_k F_k^-\right] + D + \overline{N}B\left[\frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}\,F_k^-\right]^{-1},$$

$$(11)\qquad B = \frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}\left[\left(\varepsilon_k + W_k + \frac{1}{\beta}\log F_k^- - \frac{1}{\beta}\log(1 - F_k^-)\right)F_k^-\right],$$

$$(12)\qquad F_k^- = \left[1 + \exp\left\{-\frac{B}{\overline{N}} + \beta\varepsilon_k + \beta W_k\right\}\right]^{-1}$$

et qui est stationnaire pour des variations de F^- à $\overline{N}$ constant; l'itération se fera en utilisant la relation (12) d'où α a été éliminé. Dans les approximations successives, le nombre de particules $\overline{N}$ ne satisfera pas aux relations du type (4)-(6), mais le résultat des itérations successives (s'il y a convergence) y satisfera.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) R. Balian, C. De Dominicis, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3285, désignés dans la suite par (I).

(2) L. Cooper, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 1189.

(3) J. Goldstone, *Proc. Roy. Soc.*, A 239, 1957, p. 267.

(4) W. Kohn et J. Luttinger, *Phys. Rev.*, 1960 (sous presse); J. Luttinger, Prépublication.

RELATIVITÉ. — *Sur l'induction électromagnétique en Relativité générale.* Note de M. **Claude Latrémolière**, transmise par M. Joseph Pérès.

Approximation linéaire : tenseur des permittivités et tenseur d'impulsion-énergie. Étude des discontinuités des dérivées du champ et propagation.

1. Dans le cadre de la Relativité générale, avec les définitions et notations de A. Lichnerowicz [1], on étudie deux champs de 2-formes $H_{\alpha\beta}$ et $G_{\alpha\beta}$ de classe C^0, C^2 par morceaux. Dans l'espace associé à une direction de temps e^α ($e^\alpha e_\alpha = +1$), elles définissent les quatre vecteurs :

Champ électrique : $E_\alpha = H_{\rho\alpha} e^\rho$;

Induction électrique : $D_\alpha = G_{\rho\alpha} e^\rho$;

Champ magnétique : $H_\alpha = -(\star G)_{\rho\alpha} e^\rho$;

Induction magnétique : $B_\alpha = -(\star H)_{\rho\alpha} e^\rho$;

où $(\star H)_{\alpha\beta}$ et $(\star G)_{\alpha\beta}$ sont les 2-formes adjointes.

2. Dans l'approximation linéaire, on admet qu'il existe une double 2-forme $\varepsilon_{\alpha\beta}{}^{\rho\sigma}$ telle que

$$G_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \varepsilon_{\alpha\beta}{}^{\rho\sigma} H_{\rho\sigma}. \tag{1}$$

En utilisant l'identité

$$F_{\alpha\beta} = F_{\rho\beta} e^\rho e_\alpha + F_{\alpha\rho} e^\rho e_\beta - \frac{1}{2} \eta_{\lambda\mu\alpha\beta} \{ (\star F)^{\rho\mu} e_\rho e^\lambda + (\star F)^{\lambda\rho} e_\rho e^\mu \},$$

valable pour toute 2-forme $F_{\alpha\beta}$, il vient

$$D_\alpha = \{ \varepsilon_{\rho\alpha}{}^{\sigma\beta} e^\rho e_\sigma \} E_\beta + \{ (\varepsilon \star)_{\rho\alpha}{}^{\sigma\beta} e^\rho e_\sigma \} B_\beta,$$
$$H_\alpha = -\{ (\star \varepsilon)_{\rho\alpha}{}^{\sigma\beta} e^\rho e_\sigma \} E_\beta - \{ (\star \varepsilon \star)_{\rho\alpha}{}^{\sigma\beta} e^\rho e_\sigma \} B_\beta,$$

où l'on a posé

$$(\star \varepsilon)_{\alpha\beta}{}^{\lambda\mu} = \frac{1}{2} \eta_{\rho\sigma\alpha\beta} \varepsilon^{\rho\sigma\lambda\mu}, \qquad (\varepsilon \star)_{\alpha\beta\lambda\mu} = \frac{1}{2} \eta_{\lambda\mu\rho\sigma} \varepsilon_{\alpha\beta}{}^{\rho\sigma}.$$

$$(\star \varepsilon \star)_{\alpha\beta\lambda\mu} = \frac{1}{4} \eta_{\gamma\delta\alpha\beta} \eta_{\lambda\mu\rho\sigma} \varepsilon^{\gamma\delta\rho\sigma}.$$

Ayant ainsi obtenu les relations entre les quatre vecteurs E_α, B_α, D_α, H_α en fonction de $\varepsilon_{\alpha\beta}{}^{\rho\sigma}$, on peut inversement construire $\varepsilon_{\alpha\beta}{}^{\rho\sigma}$ à partir des permittivités diélectriques, des perméabilités magnétiques et éventuellement des coefficients correspondants lorsque par exemple E_α dépend de B_α (effet Nernst : apparition d'une différence de potentiel en présence d'un champ magnétique et d'un flux de chaleur). Ainsi pour un milieu isotrope dans l'espace associé à la direction de temps u_α :

$$\varepsilon_{\alpha\beta}{}^{\lambda\mu} = g^\lambda_\alpha g^\mu_\beta - g^\lambda_\beta g^\mu_\alpha + \bar{\mu} \eta^{\lambda}{}_{\alpha\beta}{}^{\tau} \eta^{\lambda\mu}{}_{\gamma\tau} u^\gamma u_\delta + \ldots + \varepsilon (g^\mu_\beta u^\lambda u_\alpha - g^\lambda_\beta u^\mu u_\alpha - g^\mu_\alpha u^\lambda u_\beta + g^\lambda_\alpha u^\mu u_\beta).$$

où ε est la constante diélectrique et $\bar{\mu}$ l'inverse de la perméabilité magnétique.

3. Pour utiliser les résultats de la Physique classique relatifs au tenseur d'impulsion-énergie, on peut se limiter aux phénomènes statiques : électrostatique et magnétostatique [2]. La partie spatiale τ^u_v correspondant à la densité de forces $\partial_u \tau^u_v$ comporte alors les termes suivants :

a. Des termes purement électromagnétiques

$$D^u E_v \quad \text{et} \quad B^u H_v, \qquad \frac{1}{2}\delta^u_v D_w E^w \quad \text{et} \quad \frac{1}{2}\delta^u_v B_w B^w.$$

b. Des termes d'interaction en $E^u E_v$ et $B^u B_v$ dont les coefficients sont liés aux variations des permittivités en fonction des paramètres physiques du milieu envisagé. Aux variations avec la masse spécifique correspondent les termes d'électrostriction et de magnétostriction.

En fonction de $H_{\alpha\beta}$ et de $G_{\alpha\beta}$, on obtient

a. $(1/4)\, g^\alpha_\beta\, G^{\rho\sigma}\, H_{\rho\sigma} - G^{\alpha\rho}\, H_{\beta\rho}$;

b. $(1/4)\, g^\alpha_\beta\, \rho\, (\partial\varepsilon^{\lambda\mu\rho\sigma}/\partial\rho)\, H_{\lambda\mu}\, H_{\rho\sigma}$ pour les variations de $\varepsilon^{\lambda\mu\rho\sigma}$ avec la masse spécifique.

4. La propagation est mise en évidence par les conditions que doivent vérifier les discontinuités des dérivées premières et secondes de $H_{\alpha\beta}$ et $G_{\alpha\beta}$. Ces discontinuités doivent satisfaire aux conditions de compatibilité d'Hadamard et aux conditions déduites des équations de Maxwell :

$$(2) \qquad \nabla_\alpha (\star H)^{\alpha\beta} = 0 \qquad \text{et} \qquad \nabla_\alpha G^{\alpha\beta} + J^\beta = 0.$$

Les surfaces à la traversée desquelles il existe des discontinuités des dérivées premières du champ possèdent les propriétés physiques des fronts d'ondes. Pour une telle surface de normale l_α, on obtient les conditions

$$(3) \qquad [\nabla_\alpha H_{\rho\sigma}] = l_\alpha (l_\rho a_\sigma - l_\sigma a_\rho), \qquad l_\alpha l_\rho \varepsilon^{\alpha\beta\rho\sigma} a_\sigma = 0,$$

où a_α est défini à kl_α près et où la notation entre crochets représente la discontinuité. Pour que cette discontinuité ne soit pas identiquement nulle, il faut que l_α appartienne à un cône $(C^\star)$ défini par la condition que la matrice des coefficients $l_\alpha l_\rho \varepsilon^{\alpha\beta\rho\sigma}$ soit de rang inférieur ou égal à 2. La surface S doit donc être partout tangente au cône caractéristique (C) supplémentaire de $(C^\star)$.

$$(4) \qquad r^\alpha \in (C) \quad \text{si} \quad r^\alpha = \frac{1}{2} b_\beta l_\rho a_\sigma (\varepsilon^{\alpha\beta\rho\sigma} + \varepsilon^{\rho\beta\alpha\sigma}),$$

avec

$$l_\alpha l_\rho \varepsilon^{\alpha\beta\rho\sigma} a_\sigma = 0 \quad (a_\sigma \neq k l_\sigma), \qquad l_\alpha l_\rho \varepsilon^{\alpha\beta\rho\sigma} b_\beta = 0 \quad (b_\beta \neq k l_\beta).$$

Le cône $(C^\star)$ est du quatrième degré donc (C) est du quatrième ordre et de degré en général assez élevé. Si $(C^\star)$ se décompose en deux cônes du second degré, il en est de même de (C). Dans le cas général, pour un front d'onde donné dans l'espace, il peut exister deux vitesses de propagation dans chaque direction.

Les conditions relatives aux discontinuités des dérivées secondes peuvent s'écrire comme des conditions différentielles pour les discontinuités des dérivées premières. On obtient

$$\frac{1}{2}\varepsilon^{\alpha\beta\rho\sigma}[R_{\alpha\beta\rho}{}^{\mu}]H_{\mu\sigma}=0,$$

$$b_\beta\nabla_\alpha(l_\rho a_\sigma\varepsilon^{\alpha\beta\rho\sigma})+\varepsilon^{\alpha\beta\rho\sigma}b_\beta(l_\rho\nabla_\alpha a_\sigma+c^{\mu}_{\rho\alpha}H_{\sigma\mu})=0.$$

où $[R_{\alpha\beta\rho}{}^{\mu}]$ sont les discontinuités éventuelles du tenseur de courbure et $c_\rho{}^\mu{}_\alpha$ les paramètres de discontinuité des dérivées de la connexion

$$[\partial_\lambda\Gamma^{\mu}_{\rho\alpha}]=l_\lambda c^{\mu}_{\rho\alpha}.$$

Pour un front d'onde purement électromagnétique ($[R_{\alpha\beta\rho}{}^{\mu}]=0$), la première condition est vérifiée et dans la plupart des cas physiques (où $\varepsilon^{\alpha\beta\rho\sigma}=\varepsilon^{\rho\sigma\alpha\beta}$) la deuxième condition se réduit à

(5) $$\nabla_\alpha(a^\lambda a_\lambda R^\alpha)=0,$$

où

$$R^\alpha=\frac{1}{a^\lambda a_\lambda}a_\beta l_\rho a_\sigma\varepsilon^{\alpha\beta\rho\sigma}\qquad (\text{si } a^\lambda a_\lambda\neq 0 \text{ et } a^\alpha l_\alpha=0).$$

Si l_α n'est pas isotrope, il est orienté dans l'espace et l'on peut réaliser $a^\alpha l_\alpha=0$ et $a^\alpha a_\alpha<0$. R^α est alors entièrement défini par la donnée de l_α donc du front d'onde et l'équation (5) permet de calculer les discontinuités $[\nabla_\alpha H_{\rho\sigma}]$ le long de toute une trajectoire de R^α dès qu'elle est connue en un point de cette trajectoire : il y a propagation des discontinuités des dérivées premières du champ électromagnétique le long des trajectoires du champ des vecteurs R^α (lorsqu'il est défini).

Dans le cas particulier du vide et avec $[R_{\alpha\beta\rho}{}^{\mu}]=0$, on retrouve l'équation de propagation ([3]) :

$$2l^\rho\nabla_\rho[\nabla_\alpha H_{\beta\gamma}]+[\nabla_\alpha H_{\beta\gamma}]\nabla_\rho l^\rho=0,$$

même si le courant J_ρ n'est pas nul.

([1]) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

([2]) E. DURAND, *Électrostatique et magnétostatique*, Masson, Paris, 1953.

([3]) A. LICHNEROWICZ, *Annali di Matem.*, 4e série, 50, 1960.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Application des groupes d'invariance relativistes aux modèles de particules étendues en Relativité restreinte.* Note de MM. **Pierre Hillion** et **Jean-Pierre Vigier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Si l'on définit les particules comme des distributions matérielles encloses dans des hypertubes du genre temps on voit que leur mouvement doit être invariant sous le groupe SL_4 de transformations spéciales de Lorentz. On applique ensuite ce résultat au cas des particules élémentaires.

1. Les propriétés physiques découlant de la Relativité restreinte peuvent toutes s'obtenir à partir de l'invariance de la théorie sous le groupe SL_4 des transformations spéciales de Lorentz : où les vitesses sont astreintes à garder la direction commune de l'un des trois axes d'espace. Mais il est habituel, spécialement dans les théories quantiques, de postuler leur invariance sous le groupe GL_4 des transformations générales de Lorentz. On doit alors toutefois remarquer :

a. Que dans le groupe SL_4 qui laisse invariante la direction de la vitesse une transformation quelconque peut s'interpréter, soit comme une translation des axes, soit comme une translation de l'événement : les deux transformations étant considérées comme physiquement équivalentes.

b. Que le groupe GL_4 ne conserve pas l'orientation des vitesses; donc le produit de deux transformations de GL_4 engendre une accélération et les deux interprétations précédentes (axes fixes, événements mobiles dans l'espace-temps ou événements fixes, changements de coordonnées) ne sont équivalentes que si les propriétés de l'événement ne dépendent pas de l'accélération. Dans le cas contraire, le postulat de la Relativité restreinte impose la seconde interprétation.

Une remarque physique essentielle s'impose alors immédiatement (qui nous a été indiquée par M. Lichnerowicz) : si l'événement n'est pas considéré comme un point sans dimensions, décrivant une ligne d'univers, mais comme une distribution matérielle enclose dans un hypertube du genre temps [1] les deux interprétations ne peuvent pas être équivalentes : car une accélération modifie en général la distribution matérielle et le régime des tensions à l'intérieur des masses fluides relativistes.

Appelons alors respectivement, suivant la terminologie de Lichnerowicz, transformations de jauge et transformations cinétiques celles qui concernent les changements de coordonnée et le mouvement de l'événement. Dans une théorie invariante sous GL_4, comme pour la particule ponctuelle, d'une part ces deux sortes de transformations sont équivalentes et d'autre part les équations du mouvement (c'est-à-dire les équations d'onde dans les théories quantiques) seront caractérisées par leur invariance sous ce groupe. On se trouve dans une situation différente quand on ne peut pas considérer

les deux types de transformations comme physiquement équivalentes. La théorie devra alors être invariante :

A. Sous le groupe SL_4 des transformations cinétiques tangentes à la ligne d'univers de l'événement; en d'autres termes les équations du mouvement, en particulier les équations d'onde, seront invariantes sous ce groupe.

B. Sous le groupe GL_4 des transformations de jauge, ce qui correspond à l'application du postulat de la Relativité restreinte.

2. Appliquons ces résultats à la théorie des particules élémentaires :

1° Si les particules sont ponctuelles, il suffit de considérer uniquement le groupe GL_4 et une théorie invariante sous ce groupe fournira toutes leurs propriétés; c'est le cas des théories quantiques habituelles.

2° Si elles ont une structure étendue dans l'espace-temps la théorie devra être invariante sous les trois groupes suivants :

— un groupe interne sous lequel sont invariantes les équations définissant la structure des particules;

— le groupe SL_4 sous lequel sont invariantes les équations du mouvement;

— le groupe GL_4 des transformations de jauge.

L'invariance des équations du mouvement sous SL_4 entraîne les conséquences suivantes :

a. SL_4 est un groupe à un paramètre abélien et connexe. Les opérations parité P et renversement du sens du temps T, changent le signe de la vitesse et appartiennent au groupe des automorphismes de SL_4. On en déduit PT = I où I est l'identité, dont le caractère particule ou antiparticule appartient aux propriétés du groupe interne;

b. dans une théorie quantique basée sur des modèles étendus, le caractère tensoriel ou spinoriel de la fonction d'onde globale caractérisant le mouvement et la structure des particules ne dépend que du groupe interne. En d'autres termes, les propriétés des particules élémentaires dépendent uniquement du groupe qui caractérise leur structure.

Ces résultats conduisent à penser qu'il existe au moins un homomorphisme entre le groupe interne et GL_4.

3. Appliquons maintenant ces considérations à la théorie des particules élémentaires étendues développée dans une série de publications antérieures (2).

On a montré (3), que de telles particules pouvaient être caractérisées par deux tétrapodes (ensemble de quatre quadrivecteurs orthonormés dont l'un est de genre temps), le premier $a_\mu^{(\xi)}$ $[\mu, (\xi) \sim 1, 2, 3, 4]$ est un référentiel d'inertie pour lequel l'axe du genre temps a_μ^4 est colinéaire a la quadrivitesse moyenne d'univers u_μ de la particule, le second $b_\mu^{(\xi)}$ se déduisant du premier par les transformations d'Euler :

$$b_\mu^{(\xi)} = \Lambda_\eta^{(\xi)}(\omega_1, \omega_2)\, a_\mu^{(\eta)}; \qquad \Lambda_\eta^{(\xi)} \Lambda_\zeta^{(\eta)} = \delta_\zeta^{\xi} \qquad (\mu, \nu, \zeta, \eta, \xi \sim 1, 2, 3, 4),$$

où ω_1 sont trois angles d'Euler circulaires et ω_2 trois angles hyperboliques. On a montré [4] que ce groupe de transformations d'Euler $\Lambda_{\eta}^{(\xi)}(\omega_1, \omega_2)$ était isomorphe au groupe R_3^* des rotations complexes (dans lequel les paramètres sont les quantités $\omega_1 \pm i\omega_2$), donc, dans les travaux qu'on a développés, le groupe interne est R_3^*. On conclut, de ce qui précède, que la théorie générale sera invariante sous le produit direct des groupes $SL_4 \otimes R_3^*$.

En particulier, les transformations de SL_4 seront caractérisées par les quadrivecteurs u_μ $(0, 0, \gamma v/c, \gamma)$, avec $\gamma = (1 - \beta^2)^{1/2}$ tels que $u_\mu = c\lambda i a_\mu^4$, λ étant un scalaire.

Dans le référentiel $a_\mu^{(\xi)}$, $v = 0$, de telle sorte qu'il constitue le système propre de la particule.

Les composantes du tétrapode $a_\mu^{(\xi)}$ étant données dans un référentiel galiléen L les résultats de la théorie resteront valables pour tout repère galiléen L′ déduit du précédent par une transformation appartenant à GL_4.

Si, comme l'expérience le suggère, les dimensions des particules élémentaires sont de l'ordre de 10^{-13} cm on aurait, alors, deux sortes de domaines ou « niveaux » à considérer :

1° le niveau atomique pour lequel les dimensions des particules seraient négligeables et qui serait caractérisé par des théories invariantes sous GL_4 ;

2° le niveau nucléaire où la structure étendue des particules intervient de façon primordiale et pour lequel les théories doivent être invariantes sous le produit direct R_3^*, SL_4.

Nous étendrons ultérieurement ces résultats à la théorie quantifiée des particules élémentaires [5].

(1) Moller, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 11-12, 1949, p. 251; Lichnerowicz, *Théorie relativiste de la gravitation*, Masson, Paris, 1955; Bohm et Vigier, *Phys. Rev.*, 96, 1956, p. 208.

(2) D. Bohm, P. Hillion, T. Takabayasi et J.-P. Vigier, *Prog. Th. Phys.*, 3, 1960. p. 360; L. de Broglie, P. Hillion et J.-P. Vigier, *Comptes rendus*, 249, 1957, p. 2255.

(3) F. Halbwachs, P. Hillion et J.-P. Vigier, *Nuovo Cimento*, 15, 1960, p. 209.

(4) F. Halbwachs, P. Hillion et J.-P. Vigier, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 16, fasc. III, 1959, p. 115.

(5) P. Hillion et J.-P. Vigier, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3131.

MAGNÉTISME. — *Mesure de l'effet Hall de substances pulvérulentes.* Note (*) de M. **Pierre Bothorel**, présentée par M. Paul Pascal.

Un appareil précédemment décrit ([1]) permet d'étudier rapidement l'effet Hall des poudres jusqu'à des pressions de 1 t/cm². Un coefficient de Hall réel, indépendant de la pression est défini.

Dans une première Note ([1]), nous avons décrit un appareil de mesure du coefficient de Hall de solides pulvérulents. Nous indiquons aujourd'hui la précision des mesures et les résultats obtenus. Une induction magnétique maximale de 10.100 ± 100 gauss est fournie par un électroaimant à courant stabilisé. Les mesures électriques ont été faites de la façon suivante :

1° Les différences de potentiel sont mesurées avec une précision de 1/10e de microvolt à l'aide d'un circuit potentiométrique classique.

2° L'intensité du courant est déterminée par la mesure de la différence de potentiel aux bornes d'une résistance étalon en série avec l'éprouvette.

Grâce au système de cales, décrit précédemment, la pression sur la poudre est constante, les différences de potentiel observées sont très stables. L'erreur absolue sur la différence de potentiel de Hall est de quelques dixièmes de microvolt. Les dimensions du pot de presse sont déterminées avec une précision de 1/100e de millimètre. L'erreur est d'environ 3 % pour les plus faibles coefficients de Hall ($V_H = 5\ \mu V$). Des mesures faites sur des échantillons différents ne présentent pas d'écarts supérieurs à cette erreur. Deux exemples d'étude de poudres montreront pleinement la précision qu'on peut espérer de l'appareil.

Jusqu'à ce jour aucune étude d'effet Hall n'a été faite sur les solides pulvérulents. La mesure du coefficient de Hall sur la poudre comprimée n'a d'intérêt que si les résultats obtenus sont indépendants de la pression. Cette condition essentielle appelle la discussion suivante.

Le coefficient de Hall d'un parallélépipède compact est défini par l'expression

$$A = \frac{V_H b}{IB}, \tag{1}$$

I est l'intensité du courant; B, l'induction magnétique; *b*, l'épaisseur du parallélépipède dans la direction de B; V_H, la différence de potentiel de Hall mesurée perpendiculairement à I et B.

Dans cette équation 1/A est homogène à une charge électrique par unité de volume. Quand le solide considéré ne contient qu'un seul type de porteurs de charges, 1/A est effectivement proportionnel à la masse volumique de ces charges. S'il y a plusieurs types de porteurs, 1/A reste proportionnel à « la densité effective » des charges par unité de volume ([3]). Pour un solide pulvérulent, il y a lieu de distinguer entre le volume réel V_r et le volume apparent V_a de la poudre. Le coefficient de Hall $a_a = V_H\, b/IB$

mesuré effectivement au moyen de la formule (1) se rapporte au volume apparent et $1/A_a$ est proportionnel à « la densité effective » de charges par unité de volume apparent. Pour atteindre le vrai coefficient de Hall A_r (tel que $1/A_r$ soit proportionnel à la charge par unité de volume réel), il convient d'écrire

$$\frac{1}{A_r} = \frac{1}{A_a}\frac{V_a}{V_r} \qquad \text{ou} \qquad A_r = A_a\frac{V_r}{V_a} = A_a\frac{d_r}{d_a}.$$

Si d_a et d_r sont les masses volumiques apparente et réelle de la poudre. On voit donc que, tandis que le coefficient de Hall réel A_r doit être une

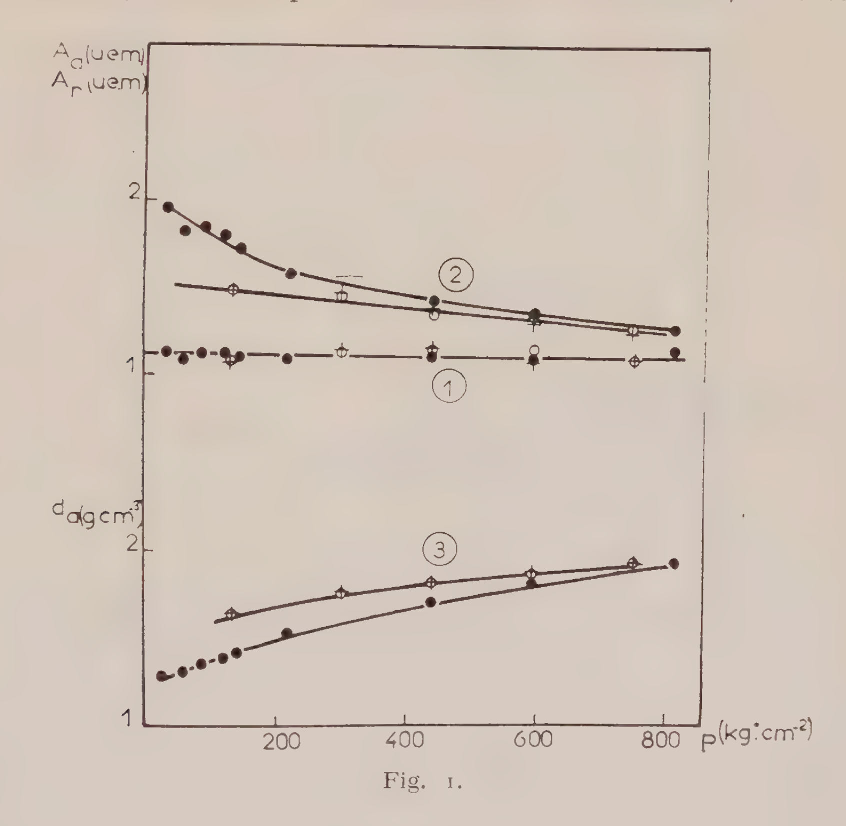


Fig. 1.

véritable constante caractéristique du corps étudié, indépendante de son état de compression, le coefficient apparent A_a dépend au contraire de la masse volumique apparente et doit diminuer quand augmente la pression à laquelle est soumis l'échantillon. (A_r est indépendant de b, donc de la précision sur la plus petite dimension du parallélépipède.) Nous allons montrer expérimentalement qu'il en est ainsi sur deux poudres. Ce sont des carbones prégraphitiques chauffés à haute température sous atmosphère inerte, l'un à 1950°, l'autre à 2 550° (2). Sur les figures 1 et 2 sont représentés la masse volumique apparente d_a (3), l'effet Hall [(1), (2)] en fonction de la pression au cours de trois compressions successives (., +, o). Un phénomène d'hystérèse est observable sur les courbes de masse volumique (3), les résultats ne deviennent reproductibles qu'à la deuxième

compression. Les courbes 2 représentent le coefficient de Hall apparent $A_a = V_{H} b/IB$ pendant les trois compressions. A_a diminue régulièrement quand la pression augmente, on observe le même phénomène d'hystérèse que sur d_a. Les courbes 1 sont relatives au coefficient de Hall réel $A_r = (V_{H} b/IB).(d_a/d_r).d_r$ a été calculé à partir des données des rayons X sur la structure graphitique du carbone [2]. A_r est indépendant de la

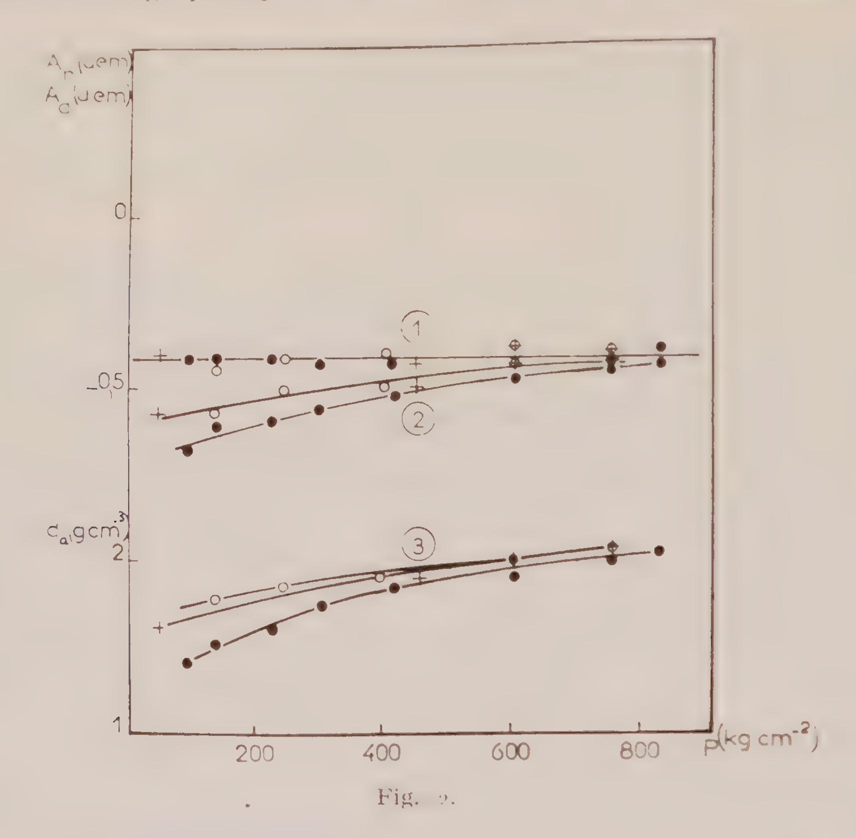


Fig. 2.

pression et le phénomène d'hystérèse a disparu. L'expression $A_a d_a^{1/3}$, utilisée par Kinchin [4], sans doute à la suite d'une observation trop sommaire de la formule (1), n'est pas indépendante de la pression [2]. Le coefficient de Hall A_r est donc la seule constante caractéristique de la substance étudiée, il est directement utilisable dans l'étude de la structure électronique des composés étudiés.

(*) Séance du 13 juin 1960.

[1] P. Bothorel, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2892.

[2] *Xe Réunion annuelle de la Société de Chimie Physique*, Paris, juin 1960.

[3] A. H. Wilson, *The theory of metals*.

[4] G. H. Kinchin, *Proc. Roy. Soc. London*, 217, 1953, p. 9.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur une méthode de mesure de la densité de probabilité d'une tension de bruit et la vérification expérimentale de la tendance vers la loi de Gauss par filtrage sélectif.* Note (*) de M. **Bernard Picinbono**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'auteur décrit une méthode expérimentale de mesure de la loi de probabilité d'une tension de bruit de fond consistant à échantillonner ce bruit et à faire l'analyse des échantillons à l'aide d'un sélecteur d'amplitude. Cette méthode est utilisée pour la vérification de la tendance vers la loi de Gauss par filtrage sélectif.

1. Dans une Note précédente [1], j'ai étudié sous quelles conditions un bruit stationnaire pouvait tendre vers le caractère gaussien par filtrage de plus en plus sélectif autour d'une fréquence quelconque. Pour en faire une vérification expérimentale, j'ai mis au point un appareillage fournissant la densité de probabilité à une dimension d'une fonction aléatoire stationnaire représentant un bruit de fond.

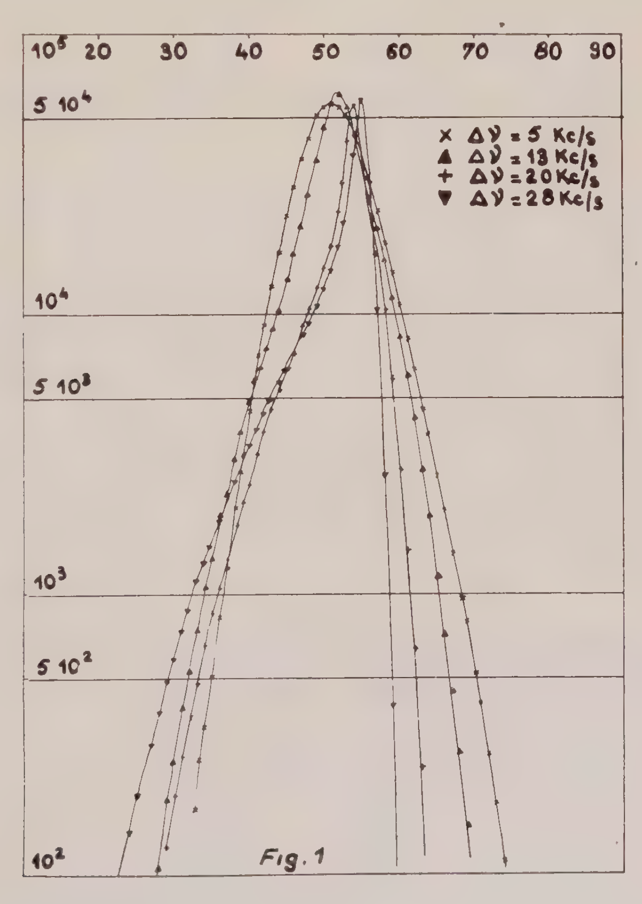


Fig. 1

2. La méthode consiste à échantillonner la fonction étudiée X (t) à des instants t_i suffisamment espacés pour que les échantillons X (t_i) soient pratiquement indépendants et pendant un temps assez long pour que leur

nombre soit très grand. La distribution de ces échantillons donne la loi de probabilité $p(x)$ de $X(t)$.

3. L'appareil comprend essentiellement un échantillonneur et un sélecteur. Les échantillons sont obtenus sur la plaque d'une pentode ordinairement bloquée par une forte tension négative sur le suppressor et qu'on débloque régulièrement par un générateur d'impulsions. Le signal à étudier est appliqué sur la grille de cette lampe. Le sélecteur à 100 canaux utilisé classe les impulsions de sortie selon leur hauteur, chaque canal étant

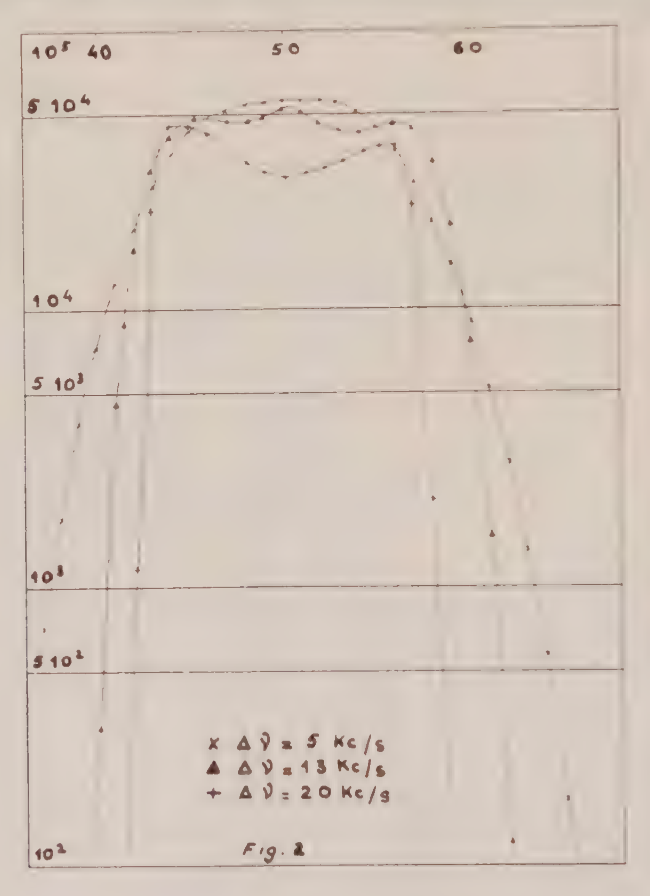
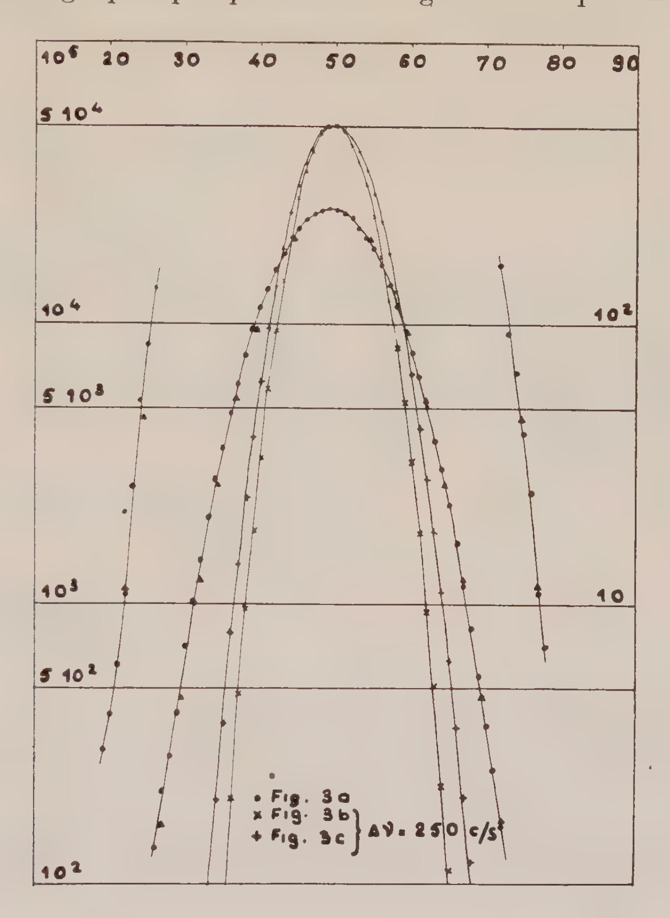


Fig. 2

défini par une hauteur d'impulsions V (à dV près). Un calculateur donne le nombre d'impulsions reçues par chaque canal, et en divisant par le nombre total d'impulsions reçues par le sélecteur, on peut avoir rapidement de nombreux points de la courbe de probabilité.

4. *Résultats.* — Ils sont représentés sur les figures. On a porté en abscisse le numéro du canal et en ordonnée le nombre de coups correspondant. Les quatre courbes de la figure 1 correspondent à un bruit gaussien ayant subi une détection approximativement quadratique à une alternance et un filtrage autour de 22 kc/s par des filtres de largeurs de bande à 3 dB respectives de 28, 20, 13, 5 kc/s. On constate l'évolution vers la loi de Gauss pratiquement atteinte (*fig.* 3 *b*) lorsque la largeur

de bande du filtre est de 250 c/s (circuit accordé avec un Q voisin de 100). Les figures 2 et 3 *c* correspondent au cas où le bruit, au lieu d'être détecté, a subi un écrêtage presque parfait. La figure 3 *a* représente le résultat



obtenu avec le bruit initial (bruit thermique). La courbe expérimentale (points ronds) est très proche d'une parabole (points triangulaires) représentant la loi de Gauss en coordonnées semi-logarithmiques.

(*) Séance du 8 juin 1960.
(¹) B. Picinbono, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1174.

(*Institut d'Études nucléaires de l'Université d'Alger.*)

ÉLECTRONIQUE INDUSTRIELLE. — *Étude d'un tachymètre électronique de précision, adapté à la mesure de la vitesse des moteurs asynchrones à bagues.* Note (*) de M. **César Curie**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs exposent le principe de base d'un tachymètre de précision mesurant la vitesse d'un moteur asynchrone, à partir de l'intégration de la fréquence rotorique.

Dans de précédentes Notes (1) nous avons rappelé le principe de réglage et de régulation de vitesse d'un moteur asynchrone à bagues. Nous avons été amenés, pour ces différentes études, à construire un dispositif de mesure de vitesse, précis, faisant l'objet de la présente Note.

On sait que la vitesse d'un moteur asynchrone d'induction est liée à la fréquence rotorique par la relation

$$(f_{\text{rotor}}) = g \times (f_{\text{stator}}) = g \times \frac{p\,N_S}{60} \qquad (N_S,\ \text{vitesse-synchrone}).$$

$$g\,N_S = (N\,r) \qquad (\text{vitesse relative}).$$

donc

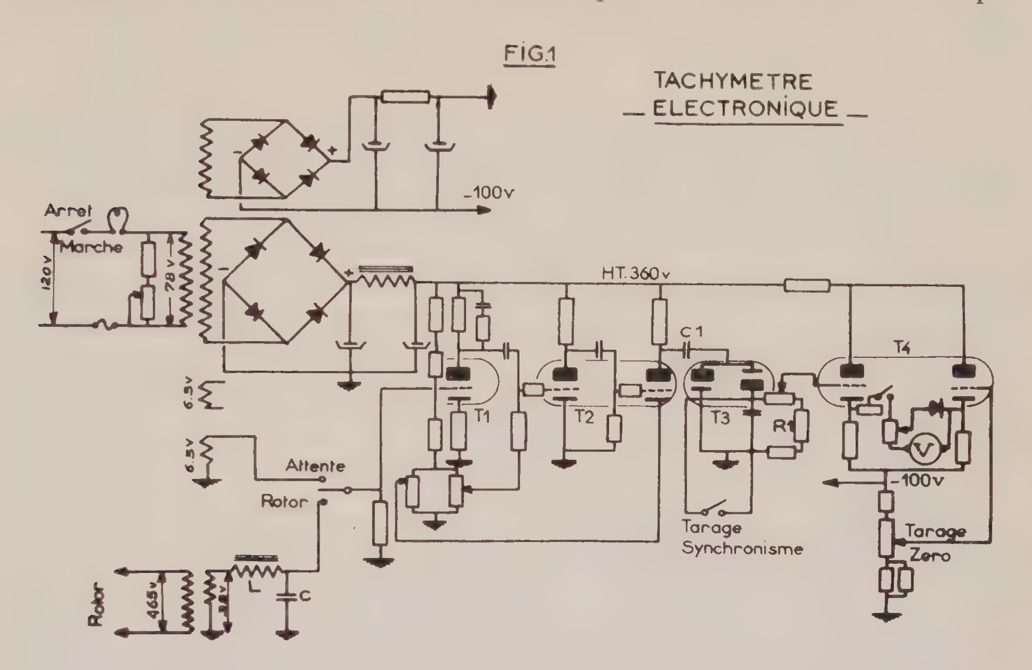
$$(f_{\text{rotor}}) = \frac{p(N\,r)}{60} = \frac{p\,[N_S - N_M]}{60} \qquad (N_M,\ \text{vitesse-moteur}).$$

La mesure de la vitesse est, ainsi, ramenée à une mesure de fréquence. La gamme de fréquence utilisée s'étend de 50 p/s à une valeur minimale, de l'ordre de 2 ou 3 p/s, correspondant à la vitesse maximale du moteur. La lecture, devant se faire sur un voltmètre à cadre, on a choisi un intégrateur à diodes qui est linéaire avec la fréquence, sous condition que le produit $R_1 C_1 \omega \leq 1$.

Le fait de prendre, comme signal de mesure, la tension qui apparaît aux bornes du rotor du moteur asynchrone, exige l'utilisation, au préalable, d'un circuit de « mise en forme », de façon que l'intégrateur à diodes soit soumis à une tension d'amplitude rigoureusement constante. Ce circuit de « mise en forme » comprend deux parties distinctes : Un circuit RLC qui égalise sensiblement la tension alternative du rotor, et un tube, double triode, qui fonctionne par tout ou rien et fournit des signaux carrés à l'intégrateur.

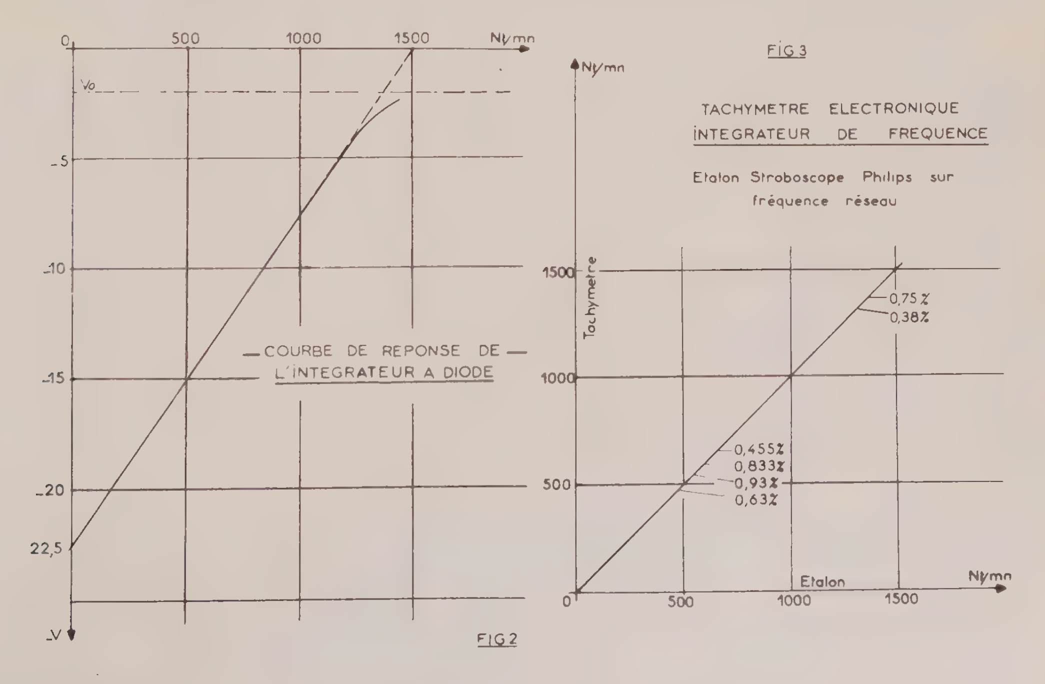
Nous voyons, sur la figure 1 (*à gauche et en bas*), un transformateur d'isolement suivi d'un filtre LC. Celui-ci est accordé au voisinage de 10 p/s et ce circuit résonnant est amorti par la résistance de fuite de la grille du tube amplificateur T_1. Cet ensemble, circuit résonnant amorti et tube amplificateur, transforme la tension rotorique, essentiellement variable en fonction de la vitesse, en une tension sensiblement constante. La double triode écrêteuse T_2 fournit alors un signal carré symétrique qui est appliqué à la double diode T_3.

La valeur des éléments R_1 et C_1, de l'intégrateur, assure à celui-ci une linéarité satisfaisante. On a remarqué, néanmoins, une légère courbure à l'extrémité inférieure de la gamme de fréquence. Ceci vient du fait qu'il



existe, aux bornes de l'intégrateur, une tension résiduelle de l'ordre du volt, due au courant, d'origine thermoionique, de la diode à travers la résistance R_1.

Une sortie, à basse impédance, par cathode-follower, et une contre-batterie, constituées par la double triode T_4 assurent la déviation d'un



appareil de mesure, robuste, propre à entrer dans la constitution d'un équipement portatif.

Une diode au germanium, dont le seuil de conduction est réglé par le curseur d'un potentiomètre, est placée aux bornes de l'appareil de mesure et atténue, en grande partie, l'effet de la tension résiduelle précitée.

Nous avons représenté (*fig.* 2), la tension aux bornes de l'intégrateur en fonction de la vitesse. Nous observons, facilement, en fin de gamme, l'influence de la tension résiduelle. Celle-ci peut, d'ailleurs, être réduite dans de grandes proportions en sous-chauffant la diode.

La figure 3 représente l'étalonnage de l'appareil qui a été effectué au moyen d'un stroboscope, synchronisé sur la fréquence du réseau; celle-ci peut constituer une base suffisante d'étalonnage, sa stabilité ayant été vérifiée pendant les mesures.

L'étalonnage permet d'observer que l'effet de correction de la diode, placée aux bornes de l'appareil, est efficace, et que la courbe de réponse s'est redressée vers les vitesses comprises entre 1200 et 1500 t/mn.

Par ailleurs, on constate que l'erreur relative, observée pour différents points de mesure, est inférieure à 1 % et qu'elle présente une valeur maximale dans le premier tiers de l'échelle.

Comme la courbe de réponse de l'ensemble diode d'intégration et suiveur de cathode, est linéaire, dans cette région, on peut supposer que l'erreur sur la mesure provient d'un défaut de linéarité entre la graduation et la déviation de l'appareil de mesure.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) M. Teissie-Solier, C. Curie et J. Roux, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 476; C. Curie, *Ibid.*, 249, 1959, p. 2517.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Méthode de perturbation pour la propagation des ondes électromagnétiques dans un plasma remplissant partiellement un guide d'ondes circulaire.* Note (*) de M. **Lorenzo Cairó**, présentée par M. Louis de Broglie.

On considère un guide circulaire, le plasma étant disposé à son intérieur dans un tube concentrique. On trouve une relation qui relie la valeur de la constante de propagation aux diamètres des deux tubes concentriques. On se borne au mode fondamental du guide vide.

Si l'on prend un système d'axes rectangulaires tel que Oz soit parallèle à l'axe du guide, le champ magnétique polarisateur $\vec{H}_0$ étant dirigé selon cet axe, le tenseur $\vec{\vec{\varepsilon}}$ de Jancel-Kahan [1] se réduit à

$$(1) \qquad \vec{\vec{\varepsilon}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & -j\eta & 0 \\ j\eta & \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix},$$

où les éléments de matrice sont fonctions de $\vec{H}_0$ et ω. Soient μ_1 la perméabilité magnétique du milieu plasma, ε_0, μ_0 les constantes de l'espace libre, r_0, le rayon du guide et r_1, celui du tube qui contient le plasma.

Supposons tout d'abord que le champ magnétique polarisant est nul. Dans ces conditions le plasma se comporte comme un milieu isotrope de constantes ε_2, μ_1. En considérant le mode de variation angulaire $\exp(j\Phi)$ et du plus bas ordre radial, on arrive à partir des équations de Maxwell avec les conditions aux limites appropriées, à

$$(2) \qquad \frac{\beta^2}{\omega^2}\left(\frac{1}{\alpha_0^2} - \frac{1}{\alpha_1^2}\right)^2 = \left(\mu_1 \frac{F(\alpha_0 r_1)}{\alpha_1^2} - \mu_0 \frac{H(\alpha_0 r_1)}{\alpha_0^2}\right)\left(\varepsilon_2 \frac{F(\alpha_1 r_1)}{\alpha_1^2} - \varepsilon_0 \frac{G(\alpha_0 r_1)}{\alpha_0^2}\right),$$

où $\alpha_0^2 = \omega^2 \varepsilon_0 \mu_0 - \beta^2$, $\alpha_1^2 = \omega^2 \varepsilon_2 \mu_1 - \beta^2$, β est la constante de propagation [la dépendance de z étant du type $\exp(-j\beta z)$] et où

$$F(\alpha_1 r_1) = \frac{\alpha_1 r_1 J'_1(\alpha_1, r_1)}{J_1(\alpha_1 r_1)},$$

$$H(\alpha_0 r_1) = \alpha_0 r_1 \frac{J'_1(\alpha_0 r_1) Y'_1(\alpha_0 r_0) - J'_1(\alpha_0 r_0) Y'_1(\alpha_0 r_1)}{J_1(\alpha_0 r_1) Y'_1(\alpha_0 r_0) - J'_1(\alpha_0 r_0) Y_1(\alpha_0 r_1)},$$

$$G(\alpha_0 r_1) = \alpha_0 r_1 \frac{J'_1(\alpha_0 r_1) Y_1(\alpha_0 r_0) - J_1(\alpha_0 r_0) Y'_1(\alpha_0 r_1)}{J_1(\alpha_0 r_1) Y_1(\alpha_0 r_0) - J_1(\alpha_0 r_0) Y_1(\alpha_0 r_1)},$$

Notons que cette équation peut se mettre sous la forme

$$\beta^4 + b\beta^2 + c = 0,$$

avec

$$b = \frac{[(\varepsilon_0\mu_0 + \varepsilon_2\mu_1)(\mu_1\varepsilon_0 G + \mu_0\varepsilon_2 H)F - 2\varepsilon_0\mu_0\varepsilon_2\mu_1(F^2 + HG)]\omega^2 - (\varepsilon_2\mu_1 - \varepsilon_0\mu_0)^2}{(\mu_1 F - \mu_0 H)(\varepsilon_2 F - \varepsilon_0 G)},$$

$$c = \frac{\varepsilon_0\mu_0\varepsilon_2\mu_1\omega^4(\mu_0 F - \mu_1 G)(\varepsilon_0 F - \varepsilon_2 H)}{(\mu_1 F - \mu_0 H)(\varepsilon_2 F - \varepsilon_0 G)}.$$

Si l'on applique le champ polarisateur $\vec{H}_0$, il apparaît le tenseur (1) et, en conséquence, une perturbation de la constante de propagation du milieu, comme résultat de l'introduction du terme γ_1 et du changement de ε_2 en ε_1 pour les composantes transversales de l'induction électrique. On obtient par une méthode de perturbation [2]

$$(3) \qquad \delta\beta = -\frac{\omega}{2\Delta} 2\pi \int_0^{r_1} \left\{ (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\, \vec{E}_t . \vec{E}_t^* + j\gamma_1 (\vec{k} \wedge \vec{E}_t)\, \vec{E}_t^* \right\} r\, dr.$$

où

$$\Delta = 2\pi \int_0^{r_1} \vec{k} (\vec{H}_t \wedge \vec{E}_t^*)\, r\, dr.$$

Pour éviter le calcul de Δ, toujours très délicat, on peut faire appel à un calcul de perturbation qui permet de trouver $d\beta/dr_1$, car cette valeur s'obtient en résolvant (2) pour différentes valeurs de r_1.

Faisons maintenant varier le rayon du plasma cylindrique de r_1 en le portant à $r_1 + dr_1$ et en changeant ε_0, μ_0 en ε_2, μ_1 respectivement, dans la région $r_1 < r < r_1 + dr_1$. En tenant compte de la continuité des composantes E_Z, E_Φ, H_Z, H_Φ et des relations $(E_r)_0 = \varepsilon_2/\varepsilon_0 (E_r)_i$; $(H_r)_0 = \mu_1/\mu_0 (H_r)_i$, la formule de perturbation s'écrit

$$\delta\beta = -\frac{\omega}{2\Delta} \Big\{ (\varepsilon_2 - \varepsilon_0) \left[|E_Z|^2 + |E_\Phi|^2 + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_0} |(E_r)_i|^2 \right]$$
$$+ (\mu_1 - \mu_0) \left[|H_Z|^2 + |H_\Phi|^2 + \frac{\mu_1}{\mu_0} |(H_r)_i|^2 \right] \Big\} 2\pi r_1\, dr_1$$

compte tenu des relations

$$j\alpha^2 E_r = j\frac{\omega\mu}{r} H_Z + \beta \frac{\partial E_Z}{\partial r}, \qquad \alpha^2 H_r = -j\frac{\omega\varepsilon}{r} E_Z + \beta \frac{\partial}{\partial r} H_Z,$$
$$j\alpha^2 E_\Phi = -\omega\mu \frac{\partial H_Z}{\partial r} + j\beta \frac{E_Z}{r}, \qquad j\alpha^2 H_\Phi = \omega\varepsilon \frac{\partial E_Z}{\partial r} + j\frac{\beta}{r} H_Z$$

et de

$$E_Z(r) = A J_1(\alpha_1 r), \qquad H_Z = jc E_Z \qquad (r < r_1)$$

on obtient

$$\frac{\partial\beta}{\partial r_1} = -\frac{\omega E_Z^2(r_1)}{2\alpha_1^4 r_1^2 \Delta} \Big[(\varepsilon_2 - \varepsilon_0) \Big\{ \alpha_1^4 r_1^2 + (\beta - \omega\mu_1 c F(\alpha_1 r_1))^2$$
$$+ \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_0} (\omega\mu_1 c - \beta F(\alpha_1 r_1))^2 \Big\}$$
$$+ (\mu_1 - \mu_0) \Big\{ \alpha_1^4 r_1^2 c + (c\beta - \omega\varepsilon F(\alpha_1 r_1))^2$$
$$+ \frac{\mu_1}{\mu_0} (\beta c F(\alpha_1 r_1) - \omega\varepsilon) \Big\} \Big] 2\pi r_1$$

Pour le numérateur de (3)

$$\int_0^{r_1} \vec{E}_t . \vec{E}_t^*\, r\, dr = \frac{1}{\alpha_1^4} \left\{ (\omega^2 \mu_1^2 c^2 + \beta^2) \int_0^{r_1} \left[\left(\frac{\partial E_Z}{\partial r}\right)^2 + \frac{E_Z^2}{r^2} \right] r\, dr - 4\omega\mu_1 c\beta \int_0^{r_1} E_Z \frac{\partial E_Z}{\partial r}\, dr \right\}.$$

$$\int_0^{r_1} (\vec{k} \wedge \vec{E}_t) \vec{E}_t^* = \frac{2}{\alpha_1^4} \left\{ j\omega\mu_1 c\beta \int_0^{r_1} \left[\left(\frac{\partial E_Z}{\partial r}\right)^2 + \frac{E_Z^2}{r^2} \right] r\, dr - j(\omega^2 \mu_1^2 c^2 + \beta^2) \int_0^{r_1} E_Z \frac{\partial E_Z}{\partial r}\, dr \right\}.$$

Or

$$\int_0^{r_1}\left[\left(\frac{\partial \mathrm{E_Z}}{\partial r}\right)^2+\frac{\mathrm{E_Z^2}}{r^2}\right]r\,dr=\mathrm{A}^2\int_0^{r_1}\left[\left(\frac{\partial \mathrm{J}(\alpha_1 r)}{\partial(\alpha_1 r)}\right)^2+\frac{\mathrm{J}_1^2(\alpha_1 r)}{(\alpha_1 r)^2}\right]\alpha_1\, r\,d(\alpha_1 r)$$

$$=\frac{(\alpha_1 r_1)^2}{2}\left\{\frac{\mathrm{J}_1'^2(\alpha_1 r_1)}{\mathrm{J}_1^2(\alpha_1 r_1)}+\frac{2}{\alpha_1 r_1}\,\frac{\mathrm{J}_1'(\alpha_1 r_1)}{\mathrm{J}_1(\alpha_1 r_1)}+\left(1-\frac{1}{(\alpha_1 r_1)^2}\right)\right\}\mathrm{E_Z^2}(r_1)$$

donc finalement

$$(4)\quad \delta\beta=\frac{\left\{r_1\left(\frac{\partial\beta}{\partial r}\right)_1\left\{(\varepsilon_1-\varepsilon_2)\left[(\omega^2\mu_1^2c^2+\beta^2)\,\mathrm{Q}-2\omega\mu_1 c\beta\right]+\eta\left[(\omega^2\mu_1^2c^2+\beta^2)-2\omega\mu_1 c\beta\mathrm{Q}\right]\right\}\right\}}{\left\{(\varepsilon_2-\varepsilon_0)\left\{\alpha_1^4 r_1^2+(\beta-\omega\mu_1 c\,\mathrm{F}(\alpha_1 r_1))^2+\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_0}(\omega\mu_1 c-\beta\,\mathrm{F}(\alpha_1 r_1))^2\right\}+(\mu_1-\mu_0)\left\{\alpha_1^4 r_1^2 c^2+(c\beta-\omega\varepsilon_2\mathrm{F}(\alpha_1 r_1))^2+\frac{\mu_1}{\mu_0}(\beta c\,\mathrm{F}(\alpha_1 r_1)-\omega\varepsilon_2)^2\right\}\right\}}.$$

où

$$\mathrm{Q}=\mathrm{F}(\alpha_1 r_1)+\frac{\mathrm{F}^2(\alpha_1 r_1)}{2}+\frac{\alpha_1^2 r_1^2-1}{2}\qquad\text{et}\qquad c=\frac{\frac{\omega\varepsilon_0}{\alpha_0^2}\mathrm{G}(\alpha_0 r_1)-\frac{\omega\varepsilon_2}{\alpha_1^2}\mathrm{F}(\alpha_1 r_1)}{\beta\left(\frac{1}{\alpha_0^2}-\frac{1}{\alpha_1^2}\right)},$$

Les calculs numériques sont en cours, et feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) R. JANCEL et T. KAHAN, *Nuovo Cimento*, 12, 1954, p. 573.

(2) T. KAHAN, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 536; H. SUHL et L. R. WALKER, *Bell Syst. Tech. J.*, 1954, p. 1133.

OPTIQUE. — *Images en éclairage partiellement cohérent dans le cas de faibles contrastes.* Note (*) de MM. **Serge Slansky** et **André Maréchal**, présentée par M. Armand de Gramont.

La formation des images en éclairage partiellement cohérent peut, dans l'approximation des faibles contrastes, s'exprimer simplement par une convolution entre l'objet et l'image d'un point. Diverses applications sont étudiées, pour des objets d'amplitude et des objets de phase. On obtient des formules simples pour le calcul de l'influence des aberrations sur la qualité des images.

L'expression de la formation des images en éclairage partiellement cohérent [(1) à (5)] peut être simplifiée dans le cas où l'objet a un contraste suffisamment faible (6), (7). Il est notamment possible, comme nous le montrons, de représenter l'image d'un objet partiellement cohérent de faible contraste sous une forme qui se rattache directement à la représentation habituelle des propriétés d'un système optique par l'image d'un point. Soit Ω (M) la fonction de transmission complexe de l'objet, E (M') la répartition d'amplitude complexe dans la tache de diffraction produite par une source élémentaire; E (M') se déduit de la répartition d'amplitude complexe sur la pupille de l'instrument F (P), par

$$(1) \qquad E(M') = \int F(P) \exp(-ikP.M')\, dP, \qquad \text{avec} \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Soit γ (M_2 — M_1) le facteur de cohérence entre deux points de l'objet, dont la transformée de Fourier représente la répartition de luminance sur la source effective ε (C) (assimilable à la pupille du condenseur); on a

$$(2) \qquad \gamma(M_2 - M_1) = \int \varepsilon(C) \exp[ikC.(M_2 - M_1)]\, dC.$$

D'après les formules générales de la théorie de la cohérence partielle, la répartition des éclairements dans l'image est

$$(3) \qquad I(M') = \iint \gamma(M_2 - M_1)\, \Omega(M_1)\, E(M' - M_1)\, \Omega^*(M_2)\, E^*(M' - M_2)\, dM_1\, dM_2.$$

Si l'objet a un contraste assez faible, en posant

$$\Omega = 1 + \Omega', \qquad \text{avec} \quad |\Omega'|^2 \ll 1,$$

et de même

$$(4) \qquad E_c(M' - M_1) = \int \gamma(M_1 - M_2)\, E(M' - M_2)\, dM_2$$
$$= \int \varepsilon(P)\, F(P) \exp[-ikP.(M' - M_1)]\, dP.$$

l'expression (3) est, au second ordre près, équivalente à

$$(5) \qquad I(M') = I_0 + 2\mathcal{R} \int \Omega'(M)\, E(M' - M)\, E_c^*(M' - M)\, dM,$$

I_0 étant l'intensité correspondant à $\Omega' = 0$, et $\mathcal{R}$ désignant la partie réelle. On a aussi, au second ordre près, en posant

$$(6) \qquad E_c E^* + E_c^* E = 2A, \qquad E_c E^* - E_c^* E = B, \qquad E E_c^* = G,$$

$$(7) \qquad I(M') = \left| \int G(M' - M)\, \Omega(M)\, dM \right|^2,$$

$$(8) \qquad I(M') = \int A(M' - M)\, |\Omega(M)|^2\, dM + \int B(M' - M) \arg[\Omega(M)]\, dM.$$

D'après (7) l'image est équivalente à celle d'un objet cohérent en remplaçant E (M′) par G (M′) dans l'image d'un point. D'après (8) l'image d'un objet d'amplitude est équivalente à celle d'un objet incohérent en prenant A (M′) comme image d'un point; celle d'un objet de phase s'obtient en prenant B (M′) comme image d'un point déphasant. La représentation ainsi obtenue de l'image d'un objet partiellement cohérent de faible contraste par une convolution entre l'objet et l'image d'un point permet de simplifier certains calculs et aussi d'étendre au cas de l'éclairage partiellement cohérent les critères de qualité des images basés sur la considération de l'image d'un point. La fonction E_c (M′) a une signification simple, c'est la répartition d'amplitude complexe dans la tache de diffraction obtenue quand on réduit l'ouverture de l'instrument à celle du système d'éclairage. Pour un instrument parfait à pupille circulaire, avec éclairage par un condenseur circulaire dont l'ouverture est σ fois celle de l'instrument, l'image d'un point est représentée (pour $\sigma \leq 1$) par le produit des deux fonctions $2J_1(Z)/Z$ et $2J_1(\sigma Z)/(\sigma Z)$. Pour un instrument à contraste de phase, en supposant un anneau de phase très étroit dont le rayon est m fois celui de la pupille, l'image d'un point pour les objets de phase est de la forme $J_0(mZ).2J_1(Z)/Z$.

On peut étendre au cas de l'éclairage partiellement cohérent la méthode d'évaluation de l'influence des aberrations sur la qualité des images d'après la baisse relative, due aux aberrations, du maximum central d'intensité dans la tache image. On aura à considérer l'influence des aberrations sur la partie réelle ou sur la partie imaginaire de E (0) E_c^* (0) selon qu'on s'intéresse aux objets d'amplitude ou aux objets de phase. Si les aberrations sont assez faibles, on peut développer la fonction $F(P) = \exp[ik\Delta(P)]$ par rapport à Δ; en désignant par $\overline{\Delta}$ et $\overline{\Delta^2}$ les moyennes de Δ et Δ^2 prises sur la pupille de l'instrument, par $\overline{\overline{\Delta}}$ et $\overline{\overline{\Delta^2}}$ les moyennes correspondantes prises sur la partie de la pupille de l'instrument comprise à l'intérieur du domaine défini par l'ouverture du condenseur, on obtient, en prenant pour unité les valeurs obtenues en l'absence d'aberration

$$(9) \qquad E(0) = 1 + ik\overline{\Delta} - \frac{1}{2}k^2\overline{\Delta^2}, \qquad E_c(0) = 1 + ik\overline{\overline{\Delta}} - \frac{1}{2}k^2\overline{\overline{\Delta^2}}.$$

L'influence des aberrations sur la qualité des images, dans le cas des

objets d'amplitude, sera déterminée par la valeur de

$$(10) \qquad 1 - \mathcal{R}\,E(0)\,E_t^*(0) = k^2\left[\frac{1}{2}\left(\overline{\Delta^2} + \overline{\Delta}^2\right) - \overline{\Delta}\,.\,\overline{\Delta}\right].$$

Quand l'ouverture du condenseur atteint ou dépasse celle de l'instrument, $\overline{\Delta}$ et $\overline{\Delta}^2$ se confondent avec Δ et Δ^2, et l'on retrouve l'expression précédemment trouvée par A. Maréchal [8] dans le cas de l'éclairage incohérent. Quand l'ouverture du condenseur devient très petite, $\overline{\Delta}$ et $\overline{\Delta}^2$ tendent vers zéro car les aberrations deviennent négligeables et l'on retrouve le cas de l'éclairage cohérent. En exprimant $\Delta(P)$ à l'aide des coefficients d'aberration de divers ordres, l'expression (10) devient un polynome quadratique par rapport aux coefficients d'aberration, qui dépend du rapport de l'ouverture du condenseur à celle de l'instrument. On peut en déduire pour diverses conditions d'éclairage les meilleures conditions de correction ou les valeurs des tolérances pour différentes aberrations. On peut procéder d'une manière analogue pour les objets de phase, en considérant la partie imaginaire de $E(0)\,E^*(0)$ au lieu de la partie réelle.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) F. Zernike, *Physica*, 5, 1938, p. 785.

(2) H. H. Hopkins, *Proc. Roy. Soc.*, A, 217, 1953, p. 408.

(3) A. Blanc-Lapierre et P. Dumontet, *Rev. Opt.*, 34, 1955, p. 1.

(4) M. Born et E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, 1959.

(5) W. H. Steel, *Proc. Phys. Soc.*, 249, 1959, p. 574.

(6) E. Menzel, *Optik*, 15, 1958, p. 460.

(7) S. Slansky, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 13 S.

(8) A. Maréchal, *Thèse* (*Revue d'Optique*, 1948).

OPTIQUE. — *Diffraction de Fresnel par le bord d'un écran semi-transparent et déphasant.* Note (*) de Mlle **Nicole Marchand**, MM. **Jean Faget** et **Charles Fert**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Les auteurs étendent au cas d'un écran semi-transparent et déphasant la construction géométrique qui permet, à partir de la spirale de Cornu, un tracé rapide de la figure de diffraction de Fresnel par le bord d'un écran et une discussion commode des phénomènes.

La figure de diffraction de Fresnel par le bord d'un demi plan *opaque* peut être commodément calculée en utilisant la spirale de Cornu, d'équations paramétriques

$$\xi=\int_0^v \cos\frac{\pi v^2}{2}\,dv, \qquad \eta=\int_0^v \sin\frac{\pi v^2}{2}\,dv \quad (\textit{fig. } 1).$$

Il est bien connu que l'amplitude complexe en un point P situé à la distance $\overline{\mathrm{PP}_0}=x$ du bord de l'ombre géométrique (x positif si P est dans l'ombre géométrique) est représentée par le vecteur $\overrightarrow{\mathrm{JM}}$ d'origine fixe J et d'extrémité M, l'arc $\widehat{\mathrm{OM}}=v$ étant proportionnel à $x\left(v=x\sqrt{2a/b(a+b)\lambda}\right)$ (¹).

Kastler (²) a montré que dans le cas d'un *demi-plan transparent demi-onde*, l'amplitude complexe en P correspondant au point M de la spirale est représentée, dans les mêmes conditions que pour le demi-plan opaque, par le vecteur $\overrightarrow{\mathrm{OM}}$, le vecteur amplitude dans la zone éclairée, loin de la limite géométrique, étant dans ce cas $\overrightarrow{\mathrm{OJ'}}$.

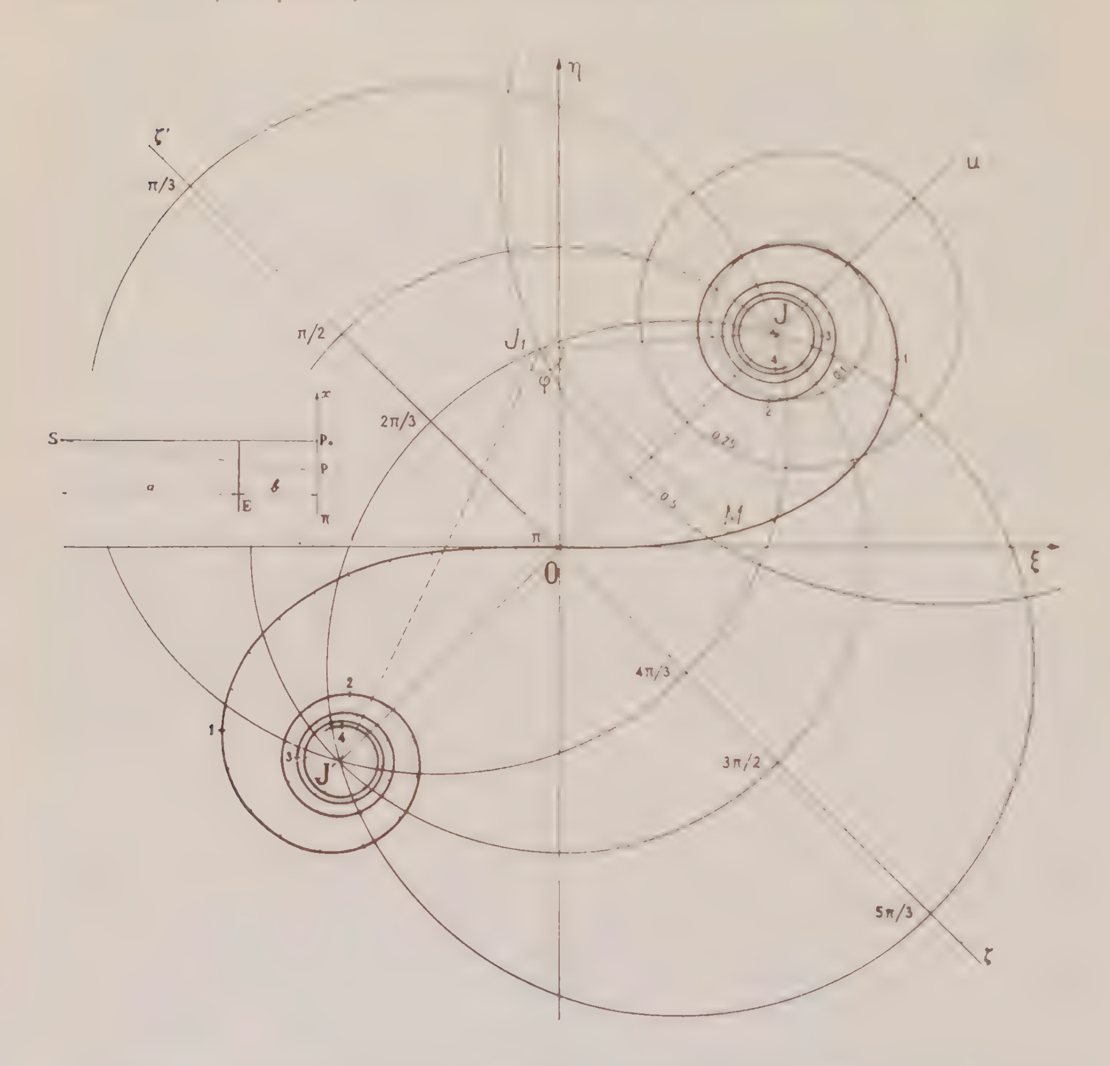
L'étude du cas *d'un demi-plan semi-transparent et déphasant,* tel que l'amplitude de l'onde transmise par l'écran soit égale à celle de l'onde incidente multipliée par $te^{-j\varphi}$, se présente moins simplement. Comme c'est le cas le plus courant en Optique électronique, différents auteurs ont tracé, par des procédés de calcul numérique, quelques courbes d'intensité de la figure de diffraction pour certaines valeurs de t et de φ (³). Mais un tel procédé est long et se prête mal à une discussion.

Nous avons démontré (⁴) qu'il était possible d'étendre au cas d'un demi-plan semi-transparent et déphasant la construction énoncée pour le demi-plan opaque ou le plan transparent demi-onde : pour chaque transparence complexe $te^{-j\varphi}$, il existe, dans le plan de la spirale, un point J_1 tel que $\overrightarrow{\mathrm{J}_1\mathrm{M}}$ représente l'amplitude au point P correspondant à M. J_1 se réduit à J pour l'écran opaque, à o pour l'écran transparent demi-onde. L'amplitude dans la zone libre, loin de l'ombre géométrique du bord de l'écran est représentée par $\overrightarrow{\mathrm{J}_1\mathrm{J}'}$ (*fig.* 1).

Le point J_1 est défini d'une manière simple : pour un écran de trans-

parence complexe $te^{i\varphi}$, le segment J′J est vu du point J_1 sous l'angle $+\varphi$, tandis que $J_1J/J_1J' = t$ (*fig.* 1).

Le lieu des points J_1 pour lesquels $\varphi =$ Cte est une portion de cercle s'appuyant sur J et J′; si $\varphi = \pi$, le cercle se réduit à J′J, et sa portion utile est OJ; si $\varphi = 0$, le cercle se réduit à la demi-droite Ju.



Le lieu des points J_1 pour lesquels $t =$ Cte est un cercle entourant J, et défini par la condition $J_1J/J_1J' = t < 1$; si $t = 1$, ce cercle se réduit à la droite $\xi\xi'$; si $t = 0$, il se réduit au point J.

Les deux familles de cercle sont orthogonales.

Nous avons tracé sur la figure quelques-uns de ces lieux de manière à constituer un embryon de quadrillage, et sur les bissectrices de $O\xi$ et $O\eta_1$, nous avons porté les points correspondant respectivement à $t = 0,1$, $t = 0,2$, etc. et à $\varphi = 0,1$, $\varphi = 0,2$, etc. Le point J_1 correspondant à des valeurs quelconques de t et de φ peut être rapidement mis en place. Par cette méthode, le tracé de la courbe d'intensité des franges de diffraction, se

fait avec la même commodité que pour le demi-plan opaque, et la discussion est aussi simple.

Diagramme réel et diagramme virtuel. — La figure 1 suppose que le plan d'observation est *après* le demi-plan (*diagramme réel*). Avec un viseur, il est possible d'observer la figure de diffraction *avant* le demi-plan (*diagramme virtuel*). Une analyse simple montre que le diagramme virtuel pour une transparence $t e^{-j\varphi}$ est identique au diagramme réel pour une transparence $t e^{-j(2\pi-\varphi)}$; les points J_1 correspondants sont symétriques par rapport à JJ′.

On note que le diagramme virtuel diffère, en général, du diagramme réel, sauf lorsque $\varphi = 0$ ou π, ou lorsque $t = 0$. Lorsque $t = 1$, la figure de diffraction est la même pour le diagramme réel et le diagramme virtuel, à une symétrie près autour de l'ombre géométrique du bord de l'écran.

Remarque. — Les résultats prévus par la théorie sont bien vérifiés en Optique. Ces phénomènes sont aussi couramment observés en optique électronique; en particulier, l'image du bord d'un film mince, dans un microscope électronique, montre, par défaut de mise au point, des *franges de diffraction réelles* (*surfocalisation*) ou *virtuelles* (*sous focalisation*).

Pour une défocalisation faible, inférieure à quelques dizaines de microns, il ne semble pas que la théorie ci-dessus rende compte des phénomènes. Ce résultat est vraisemblablement lié au fait que, en optique électronique, il n'existe pas de bord d'écran net à l'échelle de la longueur d'onde associée aux électrons. L'existence d'une zone de transition peut expliquer les écarts observés. La construction présentée ici donne des résultats corrects lorsque la défocalisation devient grande.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) *Voir* par exemple, G. BRUHAT, *Optique*, Masson, Paris, p. 190.

(2) A. KASTLER, *Revue d'Optique*, 29, 1950, p. 307-312.

(3) HILLIER et RAMBERG, *J. Appl. Phys. U. S. A.*, 18, 1947, p. 48-71.

(4) La démonstration, d'ailleurs simple, ne pouvant trouver place dans le cadre de cette Note, sera présentée dans une publication plus détaillée.

(*Laboratoire d'Optique Électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

SPECTROSCOPIE. — *Sur le spectre d'absorption de l'alcool méthylique dans l'ultraviolet extrême.* Note (*) de Mlle **Livia Sasson** et Mme **Nicole Damany-Astoin**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le spectre d'absorption de l'alcool méthylique a été étudié entre 180 et 1000 Å. Les différentes absorptions continues observées sont attribuées à des processus d'ionisation ou de dissociation.

Le spectre d'absorption de l'alcool méthylique dans l'ultraviolet lointain n'a encore fait l'objet que d'un nombre assez restreint de travaux : étude qualitative par Price [1] entre 2 000 et 1000 Å, et déduction du premier potentiel d'ionisation à partir de la convergence des séries de Rydberg, mesuré par Ogawa et Cook [2] des coefficients d'absorption pour une trentaine de points, dans la région comprise entre 1750 et 500 Å.

Par des mesures de photoionisation, Inn [3] d'une part et Watanabe [4] d'autre part sont arrivés à la valeur du premier potentiel d'ionisation. Par impacts d'électrons et spectrographie de masse Cumming [5] a déterminé les potentiels d'apparition des ions CH_3OH^+, CH_2OH^+, HCO^+, CH_3^+, etc. Utilisant une technique analogue, L. Friedman, F. A. Long et M. Wolfsberg [6] purent confirmer la plupart des résultats obtenus par Cumming. En ce qui concerne le point de vue théorique, seul Mulliken [7] à notre connaissance, a esquissé la structure électronique de la molécule CH_3OH, et évalué les différents potentiels d'ionisation.

L'appareillage et la méthode expérimentale de cette étude restent les mêmes que ceux précédemment décrits [8], [9]. L'alcool méthylique était purifié par distillations fractionnées répétées avant d'être admis dans le corps du spectrographe à une pression variant de 1 à 5.10^{-2} mm Hg, contrôlée à l'aide d'un micromanomètre à membrane.

La figure représente l'ensemble du spectre, où l'on a porté k_ν en fonction de ν, k_ν étant défini par la relation $I = I_0 e^{-k_\nu x}$ (I_0, intensité incidente; I, intensité transmise; x, chemin optique en centimètres).

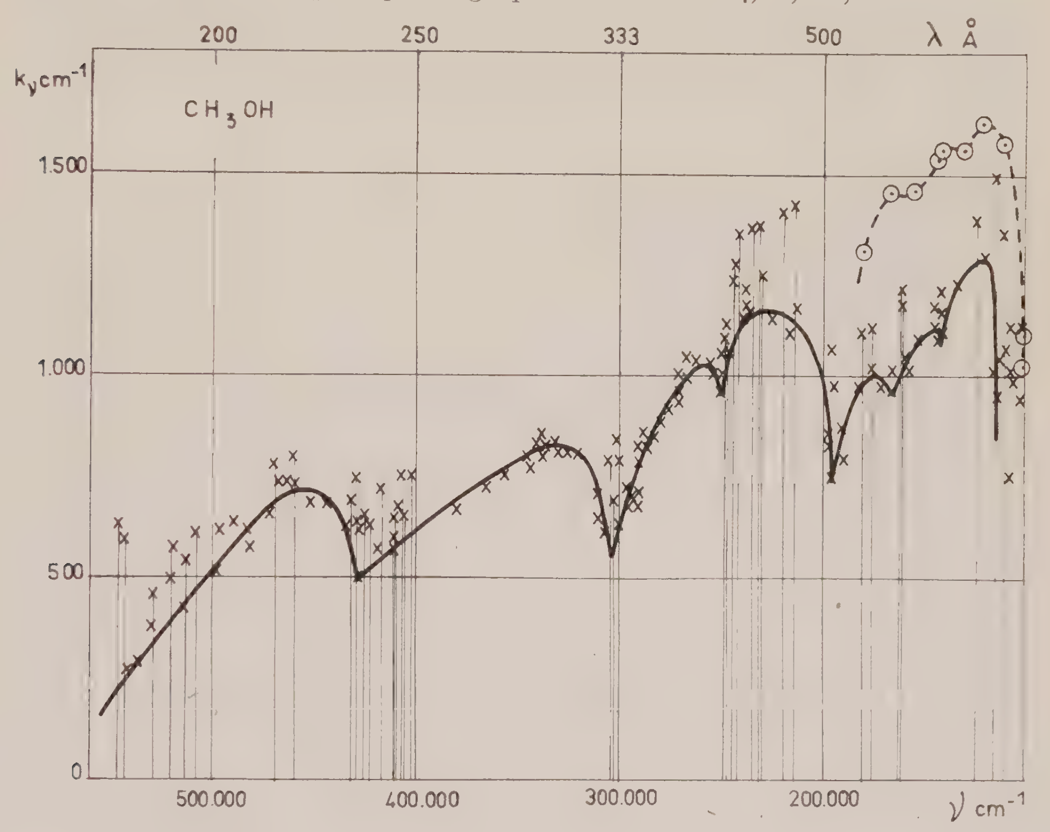
La courbe joignant les points les plus bas, donne, en première approximation, l'absorption continue. La courbe en pointillés a été tracée d'après les résultats obtenus par Ogawa et Cook [2].

L'absorption continue présente un certain nombre de discontinuités qui correspondent à des phénomènes d'ionisation ou de dissociation.

Nous rappellerons d'abord l'existence d'un premier potentiel d'ionisation observé à 10,85 eV par spectroscopie [1] et photoionisation [4], la méthode par impacts d'électrons conduisant à une valeur un peu plus élevée [6]. D'après Mulliken [7] ce premier potentiel d'ionisation doit correspondre à l'orbitale de non-liaison $2x$ de l'atome d'oxygène. Un second potentiel d'ionisation a été observé en spectrographie de masse par Collin [10] à 12,82 eV, tout à fait à la limite de notre spectre, correspondant proba-

blement à l'ionisation d'un électron π attaché au groupe CH_3; cette valeur est d'ailleurs très voisine de celle obtenue ([11]) pour l'ionisation de l'électron correspondant dans CH_4 (12,99 eV).

Les discontinuités que nous observons à 14,3 et 17,6 eV, proviennent respectivement de l'ionisation des électrons sur les orbitales y' et z' des liaisons O—C et O—H, les valeurs prédites par Mulliken sont 16 et 17,5 eV, et celles déterminées par spectrographie de masse 14,05, 16,06 eV.



La discontinuité observée à 20,8 eV pourrait être due à l'ionisation de l'orbitale s de CH_3, Mulliken indique la valeur théorique de 22 eV, tandis que la spectrographie de masse donne 18,85 eV.

La discontinuité présentée par la courbe à 31 eV s'interpréterait comme une ionisation des orbitales $2s$ de l'oxygène, pour laquelle Mulliken avait prédit une énergie de 32 eV. D'une façon générale, nous pouvons noter que les valeurs prévues par cet auteur pour les différents potentiels d'ionisation de l'alcool méthylique, sont supérieures à celles que fournit l'expérience; ceci peut s'expliquer par le fait qu'il n'a pas tenu compte, dans ses évaluations, de l'effet d'environnement sur l'électron considéré, qui peut être important, même s'il s'agit d'un électron de non liaison, ou encore de ce que certaines orbitales ne se trouvent plus strictement localisées (orbitales s de CH_3 par exemple), mais légèrement perturbées par les orbitales voisines (orbitales de liaison C—O).

Nous observons encore trois discontinuités; la première à 24,3 eV pourrait correspondre à l'un des processus suivants :

$$CH_3OH \rightarrow CH_2OH^+ + H(^2P) \qquad (22,3\ eV).$$
$$CH_3OH \rightarrow CH_3^+ + O(^1S) + H(^2S) \qquad (22,6\ eV),$$
$$CH_3OH \rightarrow COH^+ + H_2 + H(^2P) \qquad (24,3\ eV).$$

Enfin les deux dernières discontinuités, observées à 37,5 et 53 eV, signifieraient une double ionisation accompagnée ou non de dissociation. L'absence de toute autre donnée pour ces énergies ne nous permet pas d'établir quelles transitions se trouvent mises en jeu.

(*) Séance du 8 juin 1960.
(1) *J. Chem. Phys.*, 3, 1935, p. 256.
(2) *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 747.
(3) *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 1194.
(4) *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 542.
(5) *Phys. Rev.*, 58, 1940, p. 787.
(6) *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 613.
(7) *J. Chem. Phys.*, 3, 1935, p. 506.
(8) N. Astoin, *J. Rech. C. N. R. S.*, n° 38, 1957, p. 1.
(9) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1824.
(10) Communication personnelle.
(11) R. W. Ditchburn, *Proc. Roy. Soc.*, A 229, 1955, p. 44.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur la structure de métallo-hexanitrites déterminée par absorption infrarouge.* Note de MM. **Yves Puget** et **Clément Duval**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le spectre d'absorption infrarouge permet aisément de distinguer entre sels complexes et sels doubles ou triples en Chimie minérale. La présente étude relative à huit métallo-hexanitrites indique que tous les corps envisagés sont des complexes de Werner à structure octaédrique.

Il est encore parfois fort difficile de déterminer, avec précision, la structure moléculaire de certains corps de poids moléculaire élevé. En particulier, la distinction entre les nitrites triples et les complexes hexanitrés n'est pas réalisée définitivement; ainsi, on pourrait supposer que le sel de Ball utilisé pour le dosage du sodium et que certains écrivent sous forme de sel triple $6NaNO_2.9CsNO_2.5Bi(NO_2)_3$ puisse prendre une forme complexe telle que $Na_6Cs_3[Bi(NO_2)_6]_5$; les nitrites, en effet, donnent des complexes extrêmement stables conformément à la règle bien connue d'Abegg et Bodländer.

Le groupement NO_2 des nitrites figurant dans les sels simples, donne conformément aux prévisions, trois bandes actives en absorption : ν_1 vibration symétrique vers 1225 cm^{-1}, ν_2 vibration de déformation vers 830 cm^{-1} et ν_3 vibration antisymétrique vers 1330 cm^{-1}. En accord aussi avec les calculs, nous pouvons aussi nous attendre, en raison de la structure octaédrique probable, à un maximum d'absorption supplémentaire entre 22 et 26 μ. C'est pourquoi nous avons fait les enregistrements sur poudre (au besoin agglomérée avec du nujol ou de l'hexachlorobutadiène) avec deux spectromètres Perkin-Elmer, l'un équipé avec optique de chlorure de sodium, l'autre avec optique de bromure de césium.

Les corps préparés ayant donné des spectres d'absorption acceptables sont les suivants :

1. Cobalt-3 hexanitrite de césium $Cs_3[Co(NO_2)_6]$.
2. Cobalt-3 hexanitrite de sodium-potassium $K_2Na[Co(NO_2)_6]$.
3. Nickel-2 hexanitrite de calcium-potassium $CaK_2[Ni(NO_2)_6].3H_2O$.
4. Fer-2 hexanitrite de plomb-sodium $PbNa_2[Fe(NO_2)_6]$.
5. Cuivre-2 hexanitrite de plomb-potassium $PbK_2[Cu(NO_2)_6]$.
6. Rhodium-3 hexanitrite d'ammonium $(NH_4)_3[Rh(NO_2)_6]$.
7. Iridium-3 hexanitrite de potassium $K_3[Ir(NO_2)_6]$.
8. Platine-4 hexanitrite de potassium $K_2[Pt(NO_2)_6]$.

Les autres dérivés hexanitrés signalés dans les Mémoires, avec le bismuth, le néodyme, le praséodyme, etc., n'ont pas fourni de spectres d'absorption infrarouges interprétables.

Les fréquences mesurées (en cm^{-1}) se rangent dans le tableau suivant :

1.........	1 395 (F)	1 335 (F)	–	830 (a F)	625 (f)	415 (F)
2.........	1 390 (F)	1 330 (F)	–	827 (a F)	630 (f)	417 (F)
3.........	1 385 (F)	1 330 (F)	1 230 (f)	833 (a F)	–	412 (F)
4.........	1 390 (F)	1 310 (F)		830 (a F)	640 (f)	445 (F)
5.........	–	1 330 (F)	1 280 (f)	828 (a F)	–	452 (F)
6.........	1 380 (F)	1 330 (F)	–	830 (a F)	630 (f)	386 (F)
7.........	1 395 (F)	1 335 (F)	1 220 (f)	828 (a F)	650 (f)	390 (F)
8.........	1 390 (F)	1 335 (F)	–	826 (a F)	625 (f)	394 (F)

De plus, nous avons préparé le platine-4 chlorure de potassium $K_2[PtCl_6]$ corps ne renfermant pas le groupement NO_2 et tel que le chlore s'y montre transparent dans les régions étudiées; ce complexe, dont la structure octaédrique ne fait aucun doute, nous a fourni une bande unique très forte à 344 cm^{-1}.

Alors que l'interprétation des régions d'absorption, entre 1400 et 1250 cm^{-1} ou vers 830 cm^{-1} se montre immédiate, les bandes vers 625 et entre 450 et 385 cm^{-1} posent des problèmes moins faciles.

La comparaison du spectre des hexanitrites avec celui du platine-4 hexachlorure de potassium semble indiquer que les bandes vers 625 cm^{-1} proviennent du groupement NO_2, car elles disparaissent en l'absence de ce groupement; néanmoins, l'absorption reste faible dans cette région et on ne l'observe pas non plus dans le cas du cuivre et du nickel. Il peut s'agir uniquement d'une rotation gênée, qui ne conduirait pas à une absorption, si ces groupements étaient libres dans un nitrite alcalin.

Pour les maximums intenses entre 450 et 385 cm^{-1}, on peut considérer deux interprétations. La première consiste à admettre de nouveau un mouvement des groupements NO_2; comme il en existe six dans les huit corps examinés, ces groupements peuvent se trouver suivant diverses combinaisons, en phase ou en opposition de phase. Naturellement, les mouvements les plus symétriques resteront inactifs en absorption, mais il semble cependant que la dispersion des pointés observés soit, tout de même, un peu grande pour se rapporter uniquement au groupement envisagé. La deuxième interprétation pourrait plutôt se rapporter à une vibration de valence entre le métal et les groupements NO_2. On sait que, dans la structure octaédrique, deux vibrations triplement dégénérées se montrent actives en absorption; celle qui correspond à un mouvement de valence se place pour d'autres complexes précisément dans cette région du spectre. On trouve d'ailleurs cette bande, comme nous l'avons dit, chez le platine-4 hexachlorure de potassium et il est normal que le changement de métal central produise — non pas seulement à cause du poids atomique, mais aussi de l'intensité des forces de liaison — un déplacement parfois considérable, même pour une structure identique du complexe.

(*École nationale supérieure de Chimie, Paris.*)

LUMINESCENCE. — *Sur la fluorescence de quelques complexes halogénés du manganèse et de la pyridine.* Note (*) de MM. **Kosta Nikolitch**, **Hugues Payen de la Garanderie** et **Sreten Schlivitch**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans une Note précédente [1], l'un de nous a montré qu'en faisant agir de la pyridine C_5H_5N sur $MnCl_2$, en présence d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique, on obtient des complexes brillamment luminescents, l'un vert, l'autre rouge orangé. Avec MnI_2 au lieu de $MnCl_2$, on arrive à des complexes jaunes, verts et rouges.

On connaît un nombre considérable de substances, dans lesquelles le manganèse est un activateur de la luminescence : il agit alors en tant qu'impureté présente en faibles concentrations; ces complexes sont remarquables parce qu'il s'agit de corps dans lesquels le manganèse est un constituant de la molécule.

1. Nous avons pu identifier ces complexes avec des composés déjà décrits dans la littérature [mais dont la luminescence n'avait pas été signalée avant la Note [1]] :

a. Le composé vert s'obtient par

$$MnCl_2 + 2\,C_5H_5N + 2\,HCl \rightarrow MnCl_4(C_5H_5NH)_2.$$

D'après Taylor [2], ce complexe renferme l'ion tétracoordonné $(MnCl_4)^{--}$, couplé avec deux ions pyridinium $(C_5H_5NH)^+$. Il envisage une structure tétraédrique : les quatre Cl^- voisins aux sommets d'un tétraèdre centré sur l'ion Mn^{++}.

b. Le composé rouge orangé s'obtient en faisant agir, dans les proportions indiquées,

$$MnCl_2 + C_5H_5N + HCl + H_2O.$$

Jusqu'à ces derniers temps, aucune formule développée n'était, semble-t-il, avancée avec certitude pour ce composé. On avait ainsi envisagé

$$MnCl_3(C_5H_5NH)\,H_2O$$

mais tout récemment, J. Millet [3] a montré que la structure de ce complexe conserve le « squelette » des cristaux hexagonaux de $MnCl_2$, complété par le chlorhydrate de pyridine :

$$MnCl_2,\ C_5H_5NHCl,\ H_2O.$$

$MnCl_2$ lui-même possède une très faible luminescence rouge (maximum à 6 500 Å), s'étendant jusque dans l'infrarouge [4].

c. Le complexe précédent est préparé en solution aqueuse; en solution alcoolique on obtient (5) :

$$MnCl_2, C_5H_5NHCl$$

non hydraté, également rouge orangé.

Nous précisons que le complexe vert, à la lumière du jour, est également fluorescent en vert à la lumière de Wood, et les deux complexes rouge-orangés apparaissent fluorescents en rouge orangé. Aucun de ces composés n'a montré de phosphorescence de longue durée.

Leurs solutions, aqueuses ou alcooliques, ne sont pas luminescentes.

2. La figure 1 montre le spectre d'émission du composé vert, dont le

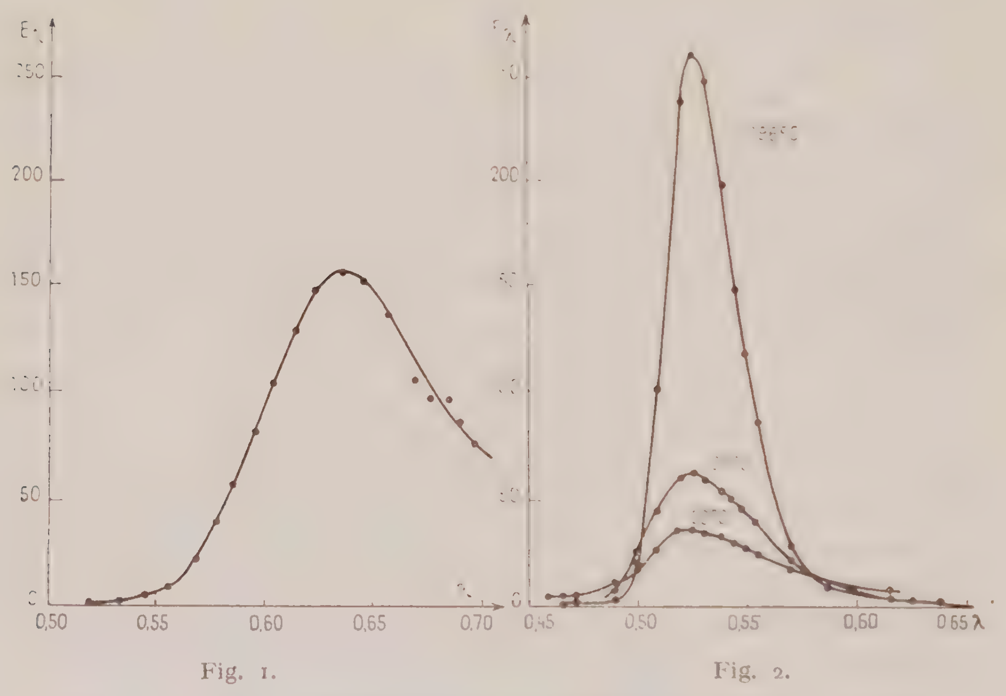


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Spectre d'émission de $MnCl_4(C_5H_5NH)_2$ en lumière de Wood.
Fig. 2. — Spectre d'émission de $MnCl_2$, C_5H_5NHCl, hydraté ou non, en lumière de Wood.

maximum est à 0,525 μ; sa position ne varie pas d'une manière appréciable avec la température. L'intensité de fluorescence augmente régulièrement, quand on abaisse la température.

La figure 2 donne le spectre d'émission du composé rouge orangé, à température ordinaire. La forme des spectres obtenus avec $MnCl_2$, C_5H_5NHCl et $MnCl_2$, C_5H_5NHCl, H_2O est la même. Nous avons étudié sur ce dernier l'influence des variations de température. Quand la température est abaissée progressivement jusqu'à celle de l'air liquide, l'intensité de la fluorescence passe par un maximum vers — 100° C, puis diminue. Quand on chauffe légèrement, la fluorescence augmente à nouveau d'inten-

sité vers 100° C. Cette variation non monotone paraît à relier aux variations de l'état d'hydratation du complexe, mais ce point reste à étudier.

Ces spectres ont été obtenus par le dispositif utilisé par l'un de nous dans une Note précédente (6) : monochromateur Desvignes, avec pour récepteur un photomultiplicateur Lallemand à 20 étages. Ce photomultiplicateur n'est pas prévu pour être utilisé dans le rouge, mais bien qu'il soit alors très loin de son maximum de sensibilité, celle-ci reste supérieure à celle de certains photomultiplicateurs réalisés spécialement pour ce domaine spectral.

3. *En conclusion*, les complexes étudiés, aussi bien le vert que le rouge orangé, renferment tous du manganèse bivalent; ils diffèrent par la coordinance de l'ion manganèse. On remarquera, sur les figures 1 et 2, l'asymétrie des spectres d'émission, qui présentent une « queue » du côté des grandes longueurs d'onde. Cette asymétrie, interprétée par Klick et Schulman (4), est un fait quasi général pour les transitions de Mn^{++}; elle caractérise les transitions dans lesquelles le recouvrement de l'ion luminogène et de ses voisins varie peu entre l'état fondamental et l'état excité, ainsi que la distance de ces ions : les approximations usuelles de la théorie des courbes de configuration, qui conduisent à un spectre d'émission sensiblement gaussien, ne sont alors plus valables.

(*) Séance du 8 juin 1960.
(1) S. Schlivitch, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2047.
(2) F. S. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 20, 1934, p. 699.
(3) J. Millet, *Thèse*, Paris, 1960.
(4) C. C. Klick et J. H. Schulman, *J. Opt. Soc. Amer.*, 42, 1952, p. 910; J. H. Schulman, Communication privée.
(5) Hayes, *Am. Soc., J.* 24, p. 362.
(6) H. Payen de la Garanderie et D. Curie, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3151.

(*Laboratoire du Professeur S. Schlivitch, Université de Belgrade;*
Laboratoire de Luminescence, Faculté des Sciences, Paris.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Comparaison par spectrométrie infrarouge des fréquences de valence $\nu_{C=O}$ d'une série d'acides et d'esters aliphatiques saturés.* Note (*) de Mlle **Marie-Louise Josien**, MM. **Jean Lascombe** et **Camille Vignalou**, transmise par M. Paul Pascal.

La fréquence de valence du carbonyle a déjà fait l'objet de nombreux travaux [1]. En vue d'une comparaison rigoureuse des fréquences $\nu_{C=O}$ d'une série d'acides aliphatiques saturés et de leurs esters, les spectres de ces composés à l'état gazeux et à l'état dissous dans le tétrachlorure de carbone ont été enregistrés dans les mêmes conditions. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Composés $R-C(=O)-O-R'$. *Fréquence de valence* $\nu_{C=O}$.

R. \ R'...		H dimère.	H monomère.	CH_3.	C_2H_5.	n-C_3H_7.	iso-C_3H_7.	n-C_4H_9.	iso-C_4H_9.	n-C_5H_{11}.
H.	ν_{gaz}...	1 741 ± 3	1 775	1 754	1 751	1 749	–	1 749	–	
	ν_{sol}...	1 723	1 753	1 734	1 730	1 731	–	1 730		
CH_3.	ν_{gaz}...	1 732 ± 2	1 787 ± 2	1 769	1 763	1 764 ± 2	1 758	1 763	1 764 ± 2	
	ν_{sol}...	1 714	1 767	1 748	1 742	1 743	1 737	1 741	1 745 ± 2 (*)	
C_2H_5.	ν_{gaz}...	1 730 ± 2	1 782 ± 2	1 764 ± 2	1 760 ± 2					1 759 ± 2
	ν_{sol}...	1 715 ± 2	1 759	1 745	1 738					1 739 (*)
n-C_3H_7.	ν_{gaz}...	1 728 à 35°	1 782 ± 2	1 762	1 757 ± 2	1 757 ± 2	–	1 754 à 180°		
	ν_{sol}...	1 711 ± 2	1 758	1 742	1 736	1 735	–	1 736		
iso-C_3H_7.	ν_{gaz}...	1 727 à 45°	1 777 ± 2							
	ν_{sol}...	1 707 ± 2	1 755							
C_5H_{11}.	ν_{gaz}...	1 727 ± 3 à 60°	1 778 ± 2 à 60°	1 762	–	–	–			
	ν_{sol}...	1 711	1 758	1 742						

(*) Existence d'une deuxième bande non résolue vers les basses fréquences.

On a employé un spectrographe Perkin-Elmer, modèle 21, double faisceau, simple passage, muni d'un prisme de fluorure de calcium. La pression du gaz est inférieure à 2 mm Hg. Les solutions dans le tétrachlorure de carbone ont des concentrations comprises entre 0,03 et 0,0003 mol/l.

Sauf indication contraire, toutes les déterminations ont été faites à 25° et la précision de mesure est de 1 cm^{-1}. Les résultats sont en accord avec ceux que nous avons pu trouver dans la littérature.

Influence de la dissolution. — Pour toutes les molécules monomères, on retrouve l'abaissement habituel de la fréquence $\nu_{C=O}$ au passage de l'état gazeux à l'état dissous [3]. L'écart reste constant ($21 \pm 3\ cm^{-1}$) quels que soient les groupements R et R'. L'hypothèse du retour des chaînes carbonées sur le vibrateur C=O [2] faite pour expliquer la variation en fonction de la longueur de la chaîne de la différence $\nu_{gaz} - \nu_{solution}$ observée pour les cétones, ne semble donc pas devoir être maintenue, une telle variation devrait en effet se retrouver dans le cas des esters.

La fréquence $\nu_{C=O}$ des acides carboxyliques dimères subit aussi par dissolution une diminution d'environ 20 cm^{-1}. La liaison hydrogène n'empêche donc pas l'action du solvant sur le groupement carbonyle. Une étude plus générale des propriétés du vibrateur C=O engagé dans un complexe [3] confirme ce fait.

Abaissement de fréquence par dimérisation des acides. — On sait depuis longtemps que la dimérisation abaisse la fréquence $\nu_{C=O}$ d'un acide carboxylique. Pour les acides aliphatiques étudiés l'écart est de 45 à 50 cm^{-1}, sensiblement égal à celui observé pour les acides benzoïques [4]. Seul, l'acide formique présente une diminution nettement inférieure.

Influence de la nature des groupements R′ *et* R. — Quel que soit le groupement R, le remplacement de l'hydrogène acide de la molécule monomère par le groupement CH_3 entraîne un abaissement de la fréquence $\nu_{C=O}$ de 18 ± 2 cm^{-1}. Le passage de l'ester méthylique à l'ester éthylique provoque une nouvelle diminution de 5 cm^{-1} environ. A partir de l'ester propylique l'allongement linéaire de la chaîne carbonée ne modifie plus la fréquence du carbonyle cependant qu'une ramification en α de l'oxygène du groupement OR′ semble encore l'abaisser. La variation systématique de fréquence au passage de l'acide aliphatique à l'ester méthylique est légèrement supérieure à celle notée (13 cm^{-1}) dans le cas des acides benzoïques et de leurs esters méthyliques [4].

Quant à l'influence du groupement R, la substitution de l'hydrogène par le groupement CH_3 provoque une augmentation de la fréquence $\nu_{C=O}$ de 13 ± 2 cm^{-1}; le remplacement du méthyle par un éthyle entraîne ensuite une diminution de fréquence d'environ 4 cm^{-1}; enfin les modifications ultérieures de la chaîne carbonée, soit par allongement, soit par ramification ne semblent plus perturber sensiblement la fréquence $\nu_{C=O}$.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) J. Lecomte, *Hand. Physik*, 26, *Licht und Materie*, II, 1958, p. 520-548.

(2) J. Lascombe, P. Grange et M.-L. Josien, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 773.

(3) J. Lascombe, *Thèse*, Bordeaux, 1960.

(4) D. Peltier, A. Pichevin, P. Dizabo et M.-L. Josien, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1148.

ÉLECTROCHIMIE. — *Mise en évidence d'oscillations propres analogues à des oscillations de plasma dans les électrolytes.* Note (*) de Mme **Denise Laforgue-Kantzer**, présentée par M. Paul Pascal.

On montre l'existence, aux très basses fréquences, d'oscillations propres des électrolytes capables d'entrer en résonance avec un courant alternatif imposé de période voisine. On observe un couplage par électrocapillarité entre ces oscillations et les vibrations mécaniques propres d'une goutte prise pour électrode qui sert de résonateur. L'existence de ces oscillations, leurs amplitudes relatives et leurs fréquences s'interprètent bien en assimilant un électrolyte à un plasma.

Lorsque une électrode à goutte de mercure est soumise à une tension alternative de valeur efficace donnée, on observe de brusques diminutions de la durée de vie de la goutte correspondant à une ou plusieurs fréquences du courant appliqué [1].

Nous avons étudié ce phénomène pour divers acides minéraux, de concentration N à 0,001 N, des tensions efficaces de 0 à 3 V, et des fréquences de 5 à 500 c/s [1]. Ses caractéristiques essentielles sont les suivantes :

1° Quelles que soient les conditions électriques et les solutions, tous les minimums τ_m de durée de vie se placent en première approximation sur les mêmes faisceaux F_1 de courbes $\tau_m = f(T)$ (période du courant, T), selon des lois propres à chaque acide qui ont pu être déterminées.

2° Les périodes correspondantes du courant alternatif sont précisément égales aux périodes propres de vibration de la goutte de rayon r_m calculées d'après Rayleigh [2] :

(1) $$\theta = 2\pi\sqrt{\frac{\rho r^3}{n(n-1)(n+2)\sigma}},$$

ρ, densité; σ, tension interfaciale; n, nombre entier.

3° Nous avons déjà signalé [3] que lorsqu'une goutte est soumise à une tension alternative sa loi de croissance est de la forme

(2) $$r = k\tau^{\frac{1}{2}}.$$

Par suite, d'après (1)

$$\theta = 2\pi\sqrt{\frac{\rho k^3\tau^{\frac{3}{2}}}{n(n-1)(n+2)\sigma}} = A\tau^{\frac{3}{4}}.$$

Or effectivement, la transformation $F_2 = F_1^{3/4}$, $[\tau_m^{3/4} = f(T)]$, donne un faisceau de droites F_2 passant par l'origine. Les pentes de ces droites sont dans le rapport prévu par la relation (1).

On peut donc affirmer qu'il y a résonance entre les vibrations mécaniques propres de la goutte et le courant alternatif appliqué.

C'est par l'intermédiaire de la tension superficielle σ que se produit le couplage. En effet, en première approximation, l'équation de la courbe

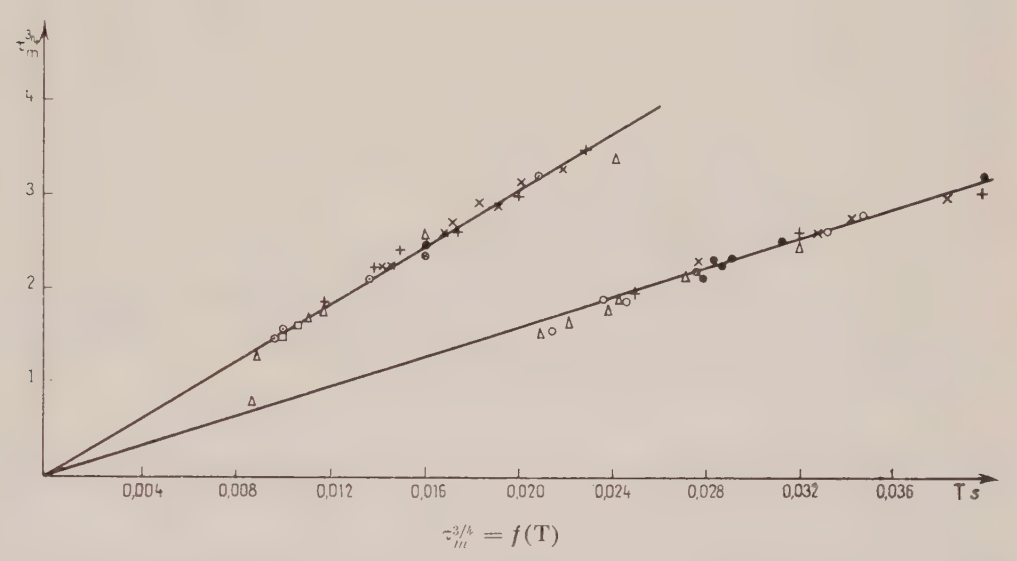
électrocapillaire peut être mise sous la forme

$$\sigma = \sigma_0 + K_1 (V \sin \omega t - E_m) + K_2 (V \sin \omega t - E_m)^2$$

ou

$$\sigma = A + BV \sin \omega t + CV^2 \sin 2\omega t.$$

La tension superficielle imprime donc à la goutte des pulsations [4] de période T et T/2. La résonance peut se produire lorsque le rayon de la goutte atteint une valeur r pour laquelle une période propre de vibration est voisine de T ou T/2. Si la résonance est suffisamment aiguë, la goutte peut se détacher.



$\tau_m^{3/4} = f(T)$

La figure groupe quelques résultats obtenus pour une même électrode à goutte et divers acides :

△ ClO_4H N et 0,001 N ;
+ NO_3H N et 0,001 N ;
□ BrH 0,001 N ;
○ SO_4Hz N ;
⊙ IH N.

Ce raisonnement explique la possibilité du couplage, le rapport voisin de 1/2 des périodes de résonance observées, mais n'explique pas que dans des conditions de tension et d'électrolyte données, une fréquence quelconque ne soit pas capable de faire vibrer la goutte sinon de la détacher pour une valeur correspondante du rayon.

En fait, on observe simultanément une augmentation de la tension aux bornes de la cellule et un déphasage pour les fréquences voisines de la résonance.

On peut alors avancer que *la goutte sert uniquement de résonateur*, le phénomène fondamental est une résonance entre *le courant alternatif et l'électrolyte lui-même*. C'est à l'augmentation de l'amplitude des variations de $\sigma(t)$ que répond la rupture précoce de la goutte.

Pour chaque concentration de chaque électrolyte, nous avons étudié la relation fréquence de résonance/potentiel et déterminé ainsi des spectres de fréquences propres de vibration de l'électrolyte qui seront publiés dans une prochaine publication.

Ces fréquences propres se situent en très basse fréquence, il n'est donc pas question de les rattacher directement aux vibrations moléculaires ou au temps de relaxation de Debye et Hückel [5].

Au contraire, il est raisonnable *a priori* de considérer un électrolyte comme un plasma, en assimilant en première approximation les anions à des charges se déplaçant dans un milieu de constante diélectrique K. Le calcul a été fait [6] en prenant la constante diélectrique égale à celle de l'eau en solution N/1000 et variant ensuite comme $\sqrt{c}$, et en prenant pour mobilité et résistivité les valeurs de la littérature. On trouve alors pour fréquences propres de plasma dans le cas de ClO_4H :

c	0,001 N.	0,01 N.	N.
Fréquences calculées (c/s)	44	24	7.5
» trouvées (c/s)	42.5	22	~10

Il semble donc bien qu'il y ait là une démonstration expérimentale de l'existence d'oscillations propres des électrolytes et la base d'une extension de la théorie des plasmas aux électrolytes.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) D. LAFORGUE-KANTZER, *C.I.T.C.E.*, Vienne, 1959; *Electroch. Acta* (sous presse).

(2) Lord RAYLEIGH, *Phil. Mag.*, 14, 1882, p. 184.

(3) D. LAFORGUE-KANTZER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 521.

(4) D. LAFORGUE-KANTZER, 248, 1959, p. 1166.

(5) *Voir* par exemple P. AIGRAIN et F. ENGLERT, *Les semi-conducteurs*, Dunod, Paris, 1958.

(6) Par contre, il n'est pas impossible qu'il y ait une relation avec le phénomène de Gougerot et Alfiéri (*Comptes rendus*, 248, 1959, p. 402) ou celui de Epelboin et Loric (*J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 74).

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., Bellevue.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur les propriétés des austénites au nickel.* Note (*) de MM. **Paul Gendrel** et **Léon Jacqué**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude thermogravimétrique d'alliages de fer à 2 et 5 % de nickel précise l'influence de ce dernier sur la cinétique de carburation et de décarburation de l'austénite.

La facile décarburation des aciers au nickel chauffés en atmosphère riche en hydrogène est connue depuis longtemps (1). Toutefois, des mesures sur la diffusion du carbone dans une phase fer-nickel ont donné des résultats contradictoires (2), (3). L'influence directe du nickel sur la cinétique de décarburation et de carburation des alliages ferreux n'ayant pas fait l'objet, semble-t-il, d'études systématiques et quantitatives, nous y avons appliqué les méthodes thermogravimétriques déjà décrites (4). Les enregistrements, sous pression atmosphérique, ont porté sur des aciers dont la composition pondérale (%) en éléments autres que Fe et C est donnée ci-dessous :

Tableau I.

Nuance.	Si.	P.	S.	Cu	Mn.	O_2.	Ni.	Divers.
A........	0,03	0,006	0,009	0,105	0,042	0,038	0,08	–
Ni 2......	0,32	Non dosé	0,135	0,11	0,47	Non dosé	1,95	Al = 0,02 Cr = 0,08
Ni 5......	0,06	0,016	0,014	0,09	0,27	0,0115	4,90	–
P........	0,001	0,002	0,002	0,000	0,0015	0,0036	0,014	Al < 0,002 Zr, Na, Ca Mg < 0,001

La nuance A est du type Armco, Ni 2 et Ni 5 sont respectivement à 2 et 5 % environ de Ni, la nuance P a pour point de départ un fer très pur, spécialement préparé.

Décarburation par l'hydrogène pur. — La figure 1 donne, en fonction de la concentration pondérale c en carbone, les vitesses de décarburation dc/dt en h^{-1}, à 960 °C, dans un courant d'hydrogène purifié ($O_2 = 0{,}005$ %; $H_2O \leq 0{,}003$ %).

L'ordre de la réaction, égal à 1, n'est pas affecté par la présence de Ni en solution. Par contre, les vitesses sont nettement différenciées selon la teneur en Ni, comme le montre le tableau II des constantes de vitesse k_γ, connues à mieux que 10 % près :

Tableau II.

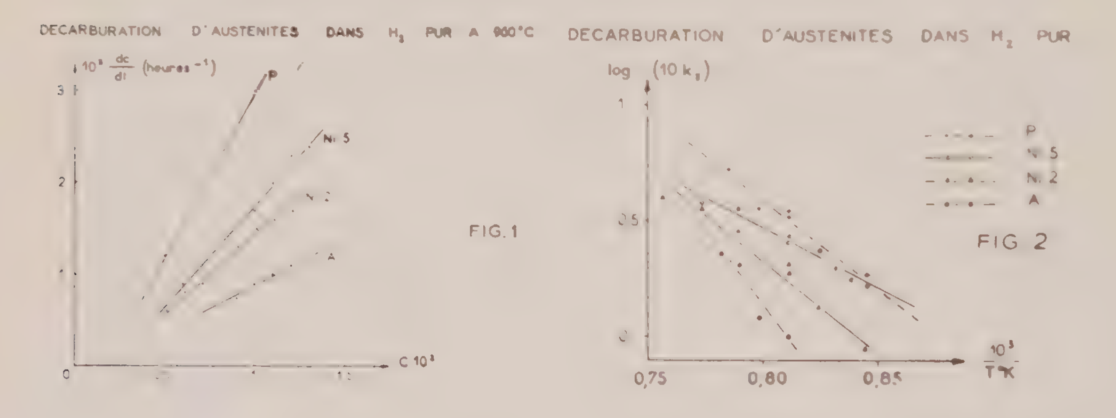
Nuance...	A.	Ni 2.	Ni 5.	P.
k_γ (h^{-1})..........	0,10	0,19	0,26	0,35

Ainsi k_2, nettement plus petit pour l'acier A que pour l'alliage Fe-C pur P, augmente notablement pour Ni 5, dont le taux d'impuretés est voisin de celui de A. Cette remarque reste valable pour la nuance Ni 2 malgré son pourcentage plus élevé en Si et Mn, considérés généralement comme ralentisseurs de décarburation. La variation de k_2 avec la température (*fig.* 2) montre que la présence de Ni dans un acier technique se manifeste simultanément par une augmentation de k et une diminution de l'énergie d'activation. Les énergies d'activation Q déterminées par la méthode des moindres carrés, sont les suivantes :

TABLEAU III.

Nuance...	A.	Ni 2.	Ni 5.	P.
Q (cal/at-g).........	62 000	36 000	23 000	34 600

Ainsi, pour Ni 5, on a une valeur de Q nettement inférieure à celle correspondant à l'alliage FeC pur.



Ces résultats semblent confirmer l'hypothèse suivant laquelle l'activité du carbone de l'austénite est accrue par la présence du nickel [5]. En tout cas, la comparaison de ce phénomène avec celui observé par MM. Chevenard et Waché sur des ferronickels à 0,3 % de carbone conduit à une symétrie d'interprétation qui mérite d'être soulignée [6].

Carburation par un mélange hydrogène-méthane. — La vitesse de carburation des nuances Ni 2 et Ni 5 en régime isotherme, par H_2 contenant 4 vol % de CH_4 conserve, au-dessus de 960°, une valeur constante et voisine de celle obtenue pour des alliages de même type sans nickel. Il en est de même pour les énergies d'activation : Q = 67 kcal/at-g pour Ni 2 et 52 kcal/at-g pour Ni 5 [7].

Par contre entre 900 et 960° C environ, les courbes concentration-temps présentent, pour ces austénites au nickel un palier au cours duquel le taux de carbone reste pratiquement constant (*fig.* 3).

Le tableau IV rassemble les valeurs de la concentration critique C_c

pour laquelle on observe le phénomène ainsi que l'ordre de grandeur θ de sa durée, en heures.

TABLEAU IV.

T (°C).	Ni 2.		Ni 5.	
	C_c.	θ.	C_c.	θ.
910	–	–	0,12	2,4
920	0,36	2	0,19	2
			0,18	1,7
940	0,40	2	0,22	1,5
960	0,40	1	0,29	1,5

A une augmentation de température correspond donc un accroissement de la concentration critique C_c et une diminution de la longueur θ du palier.

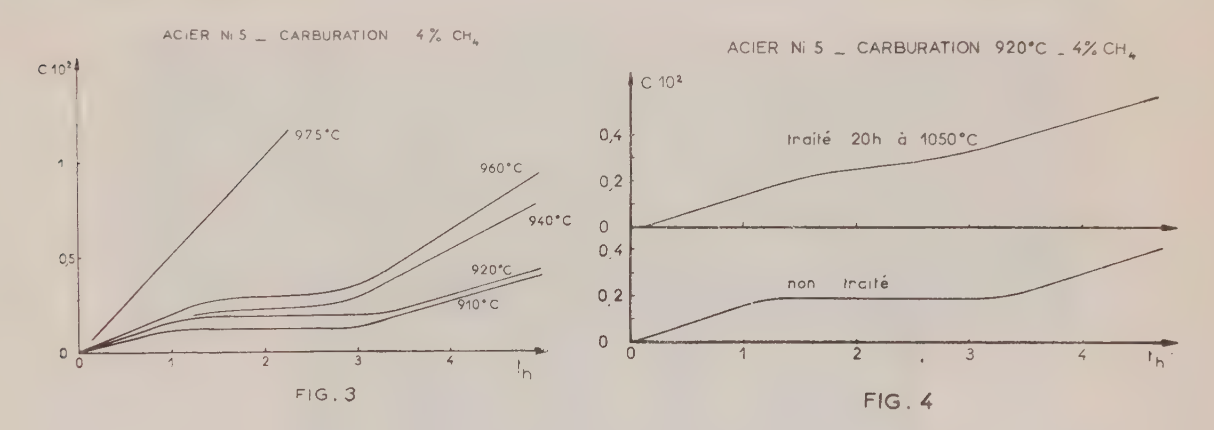


FIG. 3 FIG. 4

Nous nous sommes demandé si l'origine de ces discontinuités ne serait pas due à des inégalités de répartition du nickel dans la phase γ, aux plus basses températures de son domaine d'existence; à concentration constante le carbone pourrait subir des variations d'activité consécutives à des ségrégations du nickel hors d'équilibre.

Cette hypothèse serait en accord avec le fait suivant que nous avons observé : un reçuit préalable des éprouvettes pendant 20 h sous hydrogène à 1050° C efface pratiquement le palier (*fig.* 4). Toutefois, diverses tentatives de mise en évidence de ces ségrégations effectuées sur nos échantillons avant ou pendant leur traitement de carburation se sont révélées infructueuses.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) L. JACQUÉ, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 938.
(2) C. WELLS et R. F. MEHL, *Trans. A. I. M. E.*, 1941, p. 1281.
(3) W. SEITH et F. BORTSCHAT, *Z. Métallkunde*, 1942.
(4) G. COLLETTE, L. BEAUJARD et L. JACQUÉ, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1388.
(5) A. HULTGREN et M. HILLERT, *Jernkontor Ann.*, 137, n° 7, 1953, p. 217-223.
(6) P. CHEVENARD et X. WACHÉ, *Revue Métall.*, décembre 1944, p. 401.
(7) G. COLLETTE et L. JACQUÉ, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 970.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la pureté de l'aluminium sur l'évolution de la sous-structure de polygonisation au cours de traitements thermiques répétés.* Note (*) de MM. **Pierre Lesbats** et **Jean Montuelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous nous sommes proposé d'étudier le comportement des structures polygonisées sur des monocristaux d'aluminium soumis de façon répétée à des écrouissages faibles suivis de recuits à température élevée. La sous-structure subit une nette évolution, mais, dans le cas d'échantillons écrouis par traction, elle est trop rapide pour être étudiée dans le détail. Nous avons donc adopté des cycles purement thermiques, tels que ceux décrits par P. Lacombe et collaborateurs [1]; dans ce cas l'écrouissage est fourni par la mise en température instantanée des éprouvettes.

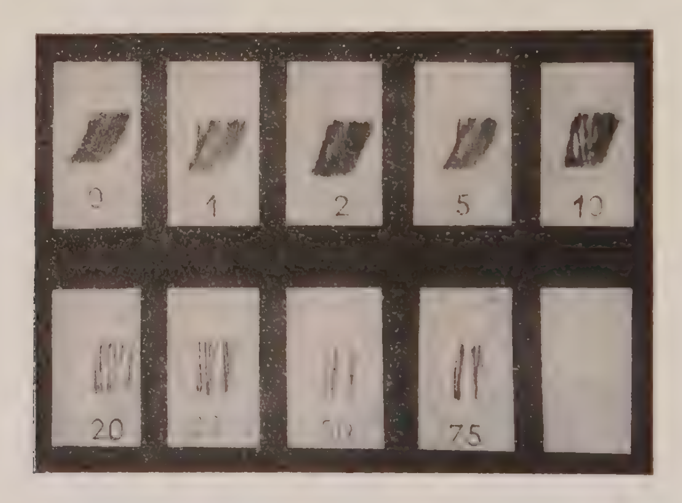


Fig. 1. — Taches focalisées d'un monocristal d'aluminium titrant 99,995 %₀₀.
Les numéros indiquent le nombre de traitements subis.
La désorientation dans le plan horizontal est voisine de 30′.

Des monocristaux d'aluminium de différentes puretés sont préalablement polygonisés par un allongement inférieur à la valeur de l'écrouissage critique et un recuit de plusieurs heures à 620° C [2]. Les éprouvettes subissent ensuite une série de cycles thermiques consistant chacun en un chauffage brutal jusqu'à 620° C puis un maintien de 1 h à cette température et enfin un refroidissement relativement lent par trempe à l'air. L'évolution de la polygonisation est observée par des examens micrographiques après attaque avec un réactif à microfigures de corrosion et par des diagrammes de rayons X réalisés suivant la technique de focalisation à grande distance [3].

Les taches de diffraction correspondant à l'état polygonisé initial présentent une structure complexe comme on peut le constater sur le dia-

gramme indiqué par le nombre o (*fig.* 1). Dès les premiers cycles, la striation se simplifie et devient plus nette; il se produit une évolution très rapide de la polygonisation : au bout de 10 cycles, les zones floues de la tache initiale ont totalement disparu. Cependant, on assiste progressivement à un véritable « amortissement » de l'effet des cycles : l'influence de ces traitements thermiques sur l'évolution de la striation devient de plus en plus faible au fur et à mesure que leur nombre croît; les diagrammes correspondant aux 30e et 75e cycles ne présentent que peu de différences (*fig.* 1).

De plus, de la comparaison des diagrammes, il ressort une autre observation importante : quel que soit le nombre de cycles thermiques, la largeur de la tache de diffraction initiale ne varie pas, c'est-à-dire que la désorientation globale des blocs reste sensiblement du même ordre de

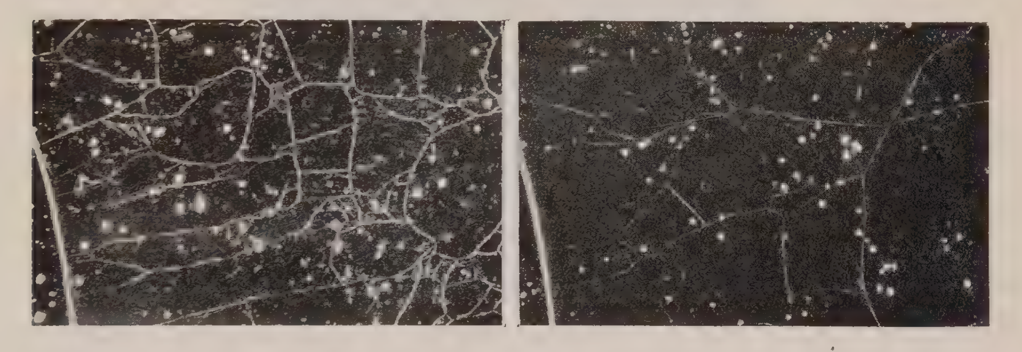


Fig. 2. — Micrographies d'un cristal d'aluminium titrant 99,995 % : à gauche après 4 cycles et à droite après 10 cycles.

grandeur. Si la coalescence des sous-grains conduisait à la disparition complète de la sous-structure, les différences d'orientation entre blocs devraient tendre à s'annuler et par suite la largeur de la tache irait en décroissant. Nous ne pensons donc pas que des traitements thermiques répétés puissent provoquer la disparition de la sous-structure de polygonisation. Les examens micrographiques, effectués à diverses étapes, confirment les résultats obtenus par les rayons X. La taille moyenne des sous-grains augmente nettement, mais il ne s'agit pas d'une simple croissance des plus gros d'entre eux au détriment des plus petits; chaque cycle donne en effet lieu à une réorganisation du réseau de polygonisation comme le montre la figure 2.

Ces expériences de cyclage ont été réalisées sur des aluminiums contenant des taux d'impuretés différents : successivement 100, 50 et 10.10^{-6} (aluminium de zone fondue). L'évolution de la polygonisation semble arriver d'autant plus vite à son terme que la pureté est plus élevée. Avec l'aluminium de zone fondue on obtient dès le 20e cycle une structure déjà très différente de l'état initial et qui est peu sensible à l'influence des

cycles ultérieurs, tandis qu'il faut atteindre environ le 50e cycle pour obtenir le même résultat avec l'aluminium titrant 99,995 %.

En conclusion, nous montrons que des traitements thermiques répétés sur des monocristaux d'aluminium permettent la réorganisation des

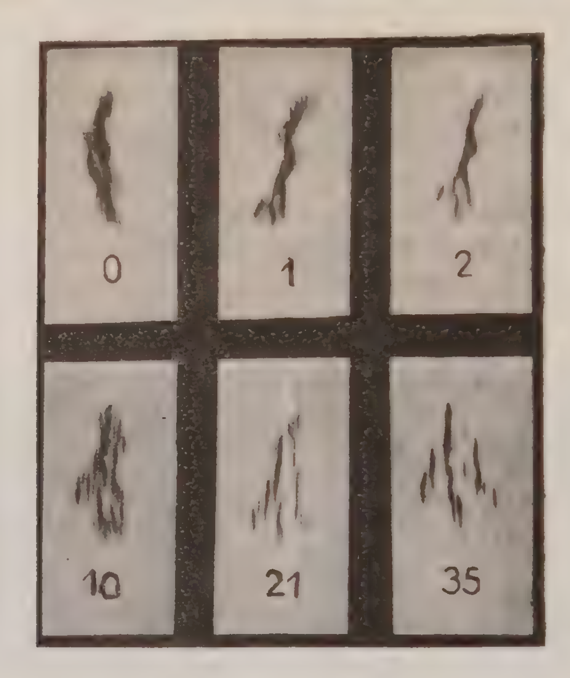


Fig. 3. — Taches focalisées d'un monocristal d'aluminium de zone fondue. Les numéros indiquent le nombre de traitements subis.

parois de polygonisation et le perfectionnement des sous-blocs, sans cependant amener la disparition de la sous-structure. Cette aptitude des parois à la migration est fortement accrue par la diminution de la concentration en impuretés.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) G. Wyon, G. M. Marchin et P. Lacombe, *Rev. Met.*, novembre 1959, p. 549.
(2) R. Daumas et J. Montuelle, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1511.
(3) A. Guinier et G. Tennevin, *Act. Cryst.*, 2, 1949, p. 133.

(*Laboratoires de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude des transformations $\gamma \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ des alliages binaires uranium-chrome, uranium-fer et uranium-molybdène à faible teneur en chrome, en fer ou en molybdène, au cours de leur refroidissement rapide.* Note (*) de MM. **Jean Delaplace** et **Roland Bigot**, présentée par M. Georges Chaudron.

La vitesse de refroidissement a une influence négligeable sur la température de début de la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ des alliages U-Cr et U-Fe et de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ des alliages U-Fe. Par contre, elle a une action importante sur la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ de l'alliage U-Mo à 2,8 at. Mo % et surtout sur la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ des alliages U-Cr. Ces observations sont valables pour les vitesses de refroidissement inférieures à 5 000° C/mn.

Nous avons étudié les transformations $\gamma \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ d'alliages U-Cr à 0,37 at. Cr %, U-Fe à 0,34 at. Fe % et U-Mo à 2,8 at. Mo %, préparés par M. Cabane au Département de Métallurgie du Commissariat à l'Énergie Atomique. Pour les vitesses de refroidissement comprises entre 1 et 1000° C/mn, nous utilisons un dispositif d'analyse thermique simple, fonctionnant en atmosphère d'argon pur, dont le principe est identique à celui des appareils déjà décrits par R. Bigot et R. Faivre (1). Pour les vitesses supérieures à 1000° C/mn, nous employons le dilatomètre de trempe représenté sur la figure 1. Aux faibles vitesses de refroidissement, l'enregistrement est effectué à l'aide d'un millivoltmètre enregistreur. Aux vitesses élevées, nous utilisons un tube cathodique (*fig.* 2).

La figure 3 montre que la température commençante de la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ des alliages U-Cr et U-Fe est à peine modifiée lorsqu'on fait passer la vitesse de refroidissement de 1 à 5 000° C/mn. La température de début de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ des alliages U-Cr est très fortement abaissée lorsqu'on fait varier la vitesse de refroidissement entre les mêmes limites : elle se situe en effet à 614° C pour une vitesse de refroidissement de 1° C/mn et vers 400° C pour une vitesse de 550° C/mn environ. Elle est rejetée au-dessous de la température ambiante pour les vitesses de refroidissement supérieures à 6 000° C/mn. La phase β est alors retenue à l'état métastable à la température ordinaire.

Dans le cas des alliages U-Fe, la température de début de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ n'est abaissée que de 40° C pour une vitesse de refroidissement de 700° C/mn. Cependant la phase β de cet alliage peut être retenue à la température ambiante par trempe depuis les domaines β et γ avec des vitesses supérieures à 6 000° C/mn. On peut imaginer que la brusque chute de température qu'on observe dans l'alliage U-Cr vers les vitesses de refroidissement de 500° C/mn se produirait, dans le cas des alliages U-Fe, pour des vitesses de refroidissement plus élevées.

La figure 2 B met en évidence, dans l'alliage U-Cr à 0,37 at. Cr % une transformation $\beta \rightarrow \alpha$ de basse température qui n'intéresse qu'une partie

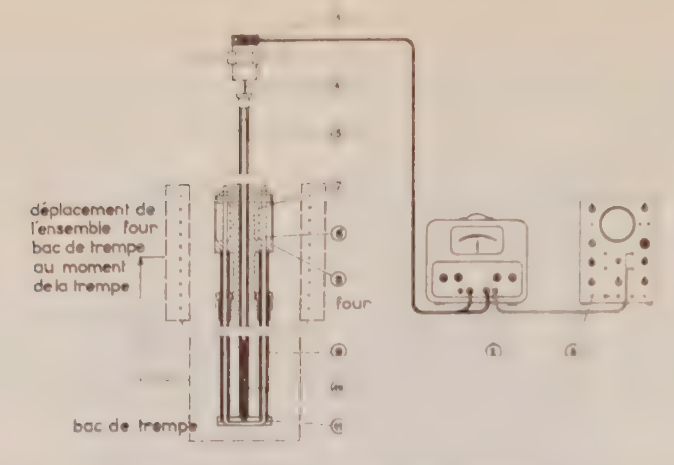


Fig. 1. — Dilatomètre de trempe.

1. Capteur de déplacement constitué par un transformateur moyenne fréquence à noyau mobile dont le déplacement entraîne une variation de couplage entre une bobine primaire et deux bobines secondaires montées en opposition.
2. Pont d'alimentation de la bobine primaire, d'amplification et de détection de la tension induite dans l'enroulement constitué par les deux bobines secondaires.
3. Enregistreur cathodique.
4. Palpeur solidaire du noyau mobile du capteur de déplacement.
5. Tige mobile de silice transmettant les variations de longueur de l'échantillon au palpeur.
6. Fil de RNC assurant la rigidité mécanique de l'ensemble tiges fixes de silice-support de l'échantillon.
7. Ressort assurant la tension du fil de RNC à toute température.
8. Corps de dilatomètre refroidi par circulation d'eau.
9. Tiges fixes de silice.
10. Échantillon.
11. Support en molybdène.

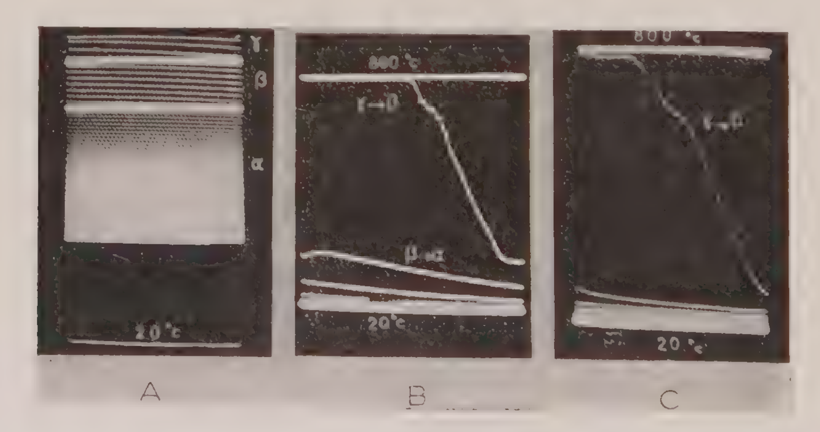


Fig. 2. — Enregistrements obtenus sur oscillographe cathodique (balayage de gauche à droite; période : 1 s).

A. Courbe d'analyse thermique simple enregistrée au cours du refroidissement d'un échantillon d'uranium pur dans l'argon gazeux.

B. Courbe de dilatométrie de trempe enregistrée au cours du refroidissement d'un échantillon U-Cr à 0,37 % at Cr dans l'eau.

C. Courbe de dilatométrie de trempe enregistrée au cours du refroidissement d'un échantillon U-Mo à 2,8 % at Mo dans l'eau.

de l'échantillon. Cette transformation se produit lorsqu'on effectue la trempe soit à partir du domaine γ, soit à partir du domaine β. On l'observe également dans les alliages U-Fe.

Sur les courbes de refroidissement et sur la courbe dilatométrique (*fig.* 2 C) de l'alliage U-Mo depuis le domaine γ, on n'observe que la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ dont la température commençante décroît lentement lorsque la vitesse de refroidissement croît (*fig.* 3). Pour la teneur de 2,8 at. %

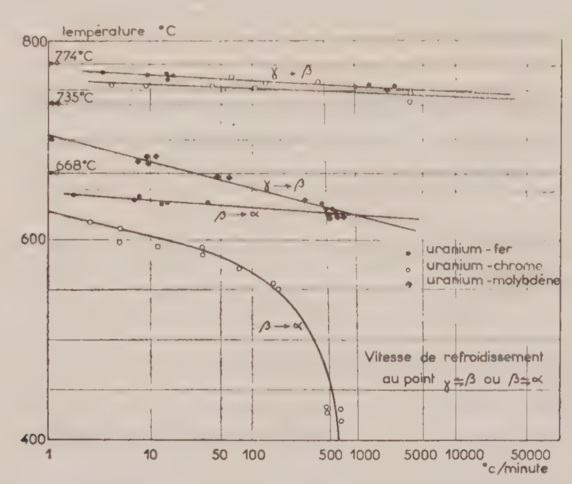


Fig. 3. — Relation entre la vitesse de refroidissement et la température de début des transformations $\gamma \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ dans les alliages U-Cr à 0,37 % at Cr, U-Fe à 0,34 % at Fe, U-Mo à 2,8 % at Mo, refroidis depuis le domaine γ.

que nous avons étudiée, la transformation directe $\beta \rightarrow \alpha$ ne se produit pas dans le domaine de vitesses de refroidissement 1-120 000° C/mn que nous avons exploré. La phase β se transforme à basse température en phase α martensitique dont le paramètre b est d'autant plus faible que la vitesse de refroidissement est plus élevée. La valeur maximale de la contraction de b que nous ayons observée est de 0,03 Å.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) R. Bigot et R. Faivre, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 774; *Revue de Métallurgie*, 53, 1956, p. 131.

(*École Nationale Supérieure de la Métallurgie
et de l'Industrie des Mines de Nancy
et Département de Métallurgie
du Commissariat à l'Énergie Atomique de Saclay.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *La transformation martensitique des aciers 18-10 austénitiques à bas carbone lors de déformations à basses températures.* Note de MM. **Jacques Ménard** et **Louis Weil**, transmise par M. Louis Néel.

On montre que des tractions répétées plus de 10^4 fois ne modifient ni la quantité ni la texture de la martensite formée par déformation entre 20 et 270° K. La quantité formée, fonction de la température, décroît, à contrainte égale, au-dessous de 140° K.

Les déformations par traction des aciers inoxydables austénitiques s'accompagnent en général d'une précipitation martensitique, qui est particulièrement importante lorsque la déformation a lieu à basse température [1], [2], [3].

Nous avons étudié systématiquement un acier 18 Ni-10 Cr, C < 0,03 %, hyper-trempé, lors de tractions à divers taux et de tractions répétées et fait quelques tractions de longue durée. La proportion M de martensite formée a été mesurée en déterminant la saturation magnétique σ. Les valeurs de σ à l'ambiante et à 4° K présentent un écart sensiblement constant en pourcentage ; nous avons donc mesuré σ à l'ambiante dans 20 000 Oe. Dans ces conditions $\sigma_\alpha = 149$ u. é. m. C. G. S. par gramme pour l'acier totalement martensitique [4] et $M = \sigma/\sigma_\alpha$. Les observations de micrographies électroniques et de rayons X qui ont permis de préciser certains points feront l'objet de publications ultérieures.

On voit figure 1 que la proportion de phase α formée M passe par un

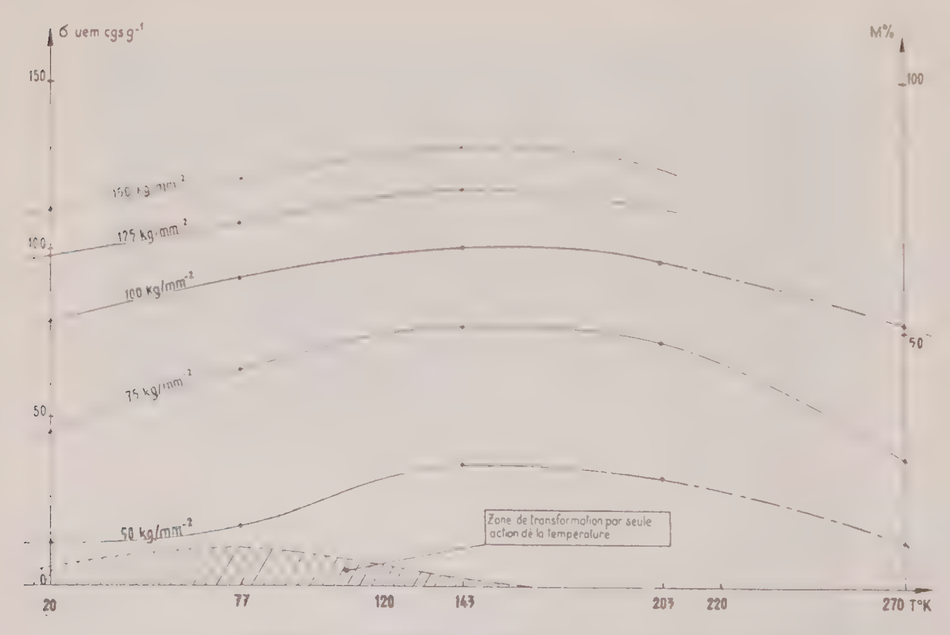


Fig. 1 TRANSFORMATION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR UNE CONTRAINTE DONNEE (Contrainte rapportée à la section finale)

maximum vers 150° K à toutes les contraintes. La transformation est quasi totale, vers cette température, avec un taux de traction, rapporté à la section finale, dépassant 150 kg/mm².

Lors des tractions répétées, nous avons rompu les éprouvettes et mesuré σ. La figure 2 donne à 20° K, M en fonction de la contrainte de traction simple (courbe pleine), et répétée 10^5 à 10^6 fois (petits cercles); les points

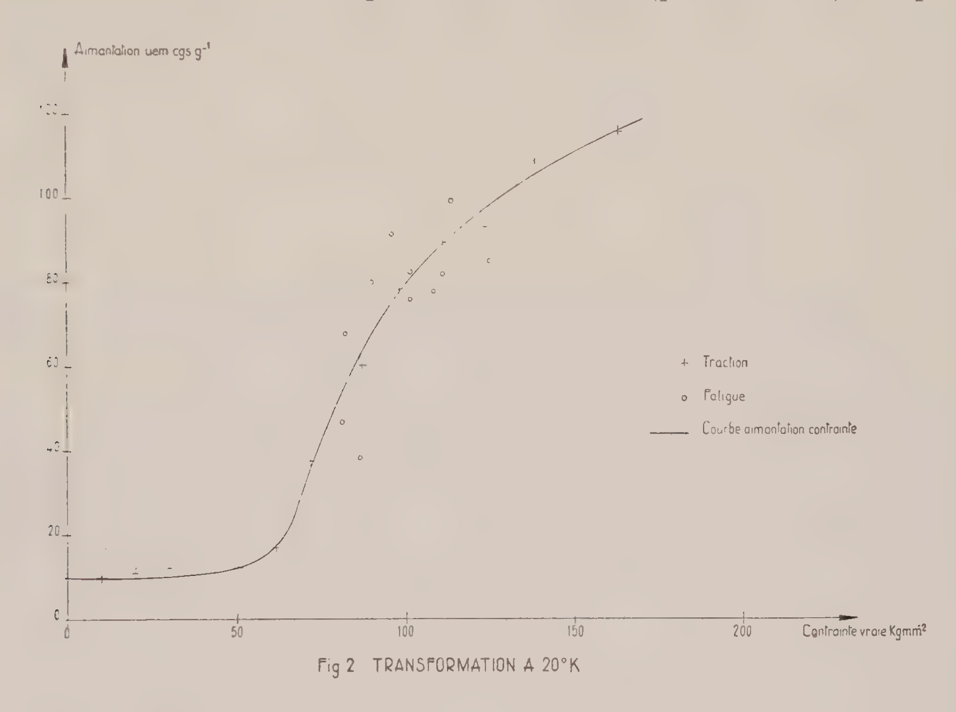


Fig 2 TRANSFORMATION A 20°K

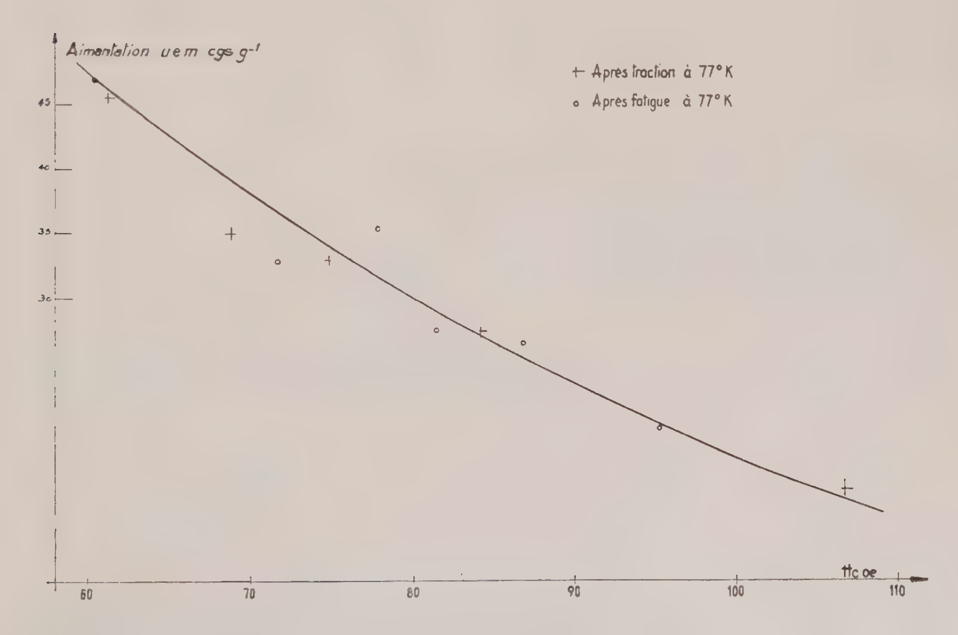


Fig.3 CORRÉLATION ENTRE L'AIMANTATION ET LE CHAMP COERCITIF A 20°K

obtenus tombent sensiblement sur la courbe. Des résultats analogues ont été observés à d'autres températures (de 20° K à l'ambiante). *Les efforts répétés ne s'accompagnent donc d'aucune transformation additionnelle notable.*

La fatigue n'altère pas la fraction déjà transformée : un morcellement donnerait lieu, par exemple, à une augmentation de champ coercitif particulièrement sensible à très basse température ([5]). Or la figure 3 montre que H_c est le même après répétition des tractions. Micrographie et radiocristallographie ont confirmé cette remarque.

La fatigue amène donc la rupture par suite d'un effet localisé : développement de criques existantes (le nombre N d'alternances avant rupture est très sensible à l'état de surface : un polissage électrolytique gagne un facteur trois) ou crées.

Le temps total pendant lequel l'éprouvette est contrainte reste d'ailleurs très court dans des expériences de fatigue. Avec 10[illegible] tractions à la fréquence de 150 par seconde, durant donc chacune quelques 10^2 μs, il est à peine de quelques minutes.

Effectivement des tractions prolongées, par exemple à 77° K, sous une charge constante de 100 kg/mm² (rapportée à la section initiale) pendant 48 h, font croître l'aimantation de 94 à des valeurs de l'ordre de 100 et l'allongement relatif de 15 % à un peu plus de 17 %. Le même parallélisme de l'accroissement de l'aimantation et de l'allongement s'observe à 0° C.

La charge spécifique variant notablement au cours de ces expériences préliminaires leur interprétation quantitative est toutefois difficile. Une étude systématique du fluage sur des échantillons de caractéristiques métallurgiques différentes doit mieux permettre d'élucider la corrélation entre transformation et déformation.

(1) P. Bastien et J. Dedieu, *J. Iron and Steel Inst.*, 83, 1956, p. 254.
(2) T. Angel, *Ibid.*, 177, 1954, p. 155.
(3) B. Jaoul, *Revue du Nickel*, 23, 1957, p. 91.
(4) J. Dedieu, *Thèse*, 1952, Paris.
(5) L. Weil et R. Conte, *Proc. Vth Conf. on Low Temp. Phys. and Chem.*, Madison University, 1958, p. 571.

(*Laboratoire de Basses Températures et Laboratoire d'Essais Mécaniques à Grenoble*).

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'ammoniac sur l'hexachlorodisilane.*
Note de M. **Michel Billy**, présentée par M. Paul Pascal.

L'action de l'ammoniac sur l'hexachlorodisilane a été signalée en 1890 par Besson [1] qui obtenait à la température ordinaire une combinaison d'addition $Si_2Cl_6 \cdot 10\,NH_3$. Selon Schwarz et Sexauer [2], le produit formé doit être considéré comme un mélange de chlorure d'ammonium et d'un composé silicié défini par la relation

$$Si_2Cl_6 + 10\,NH_3 \rightarrow 6\,NH_4Cl + Si_2N_4H_6.$$

Ce composé ne serait stable qu'au-dessous de — 10° C et perdrait 1 mol d'ammoniac à la température ambiante pour donner naissance au triimidodisilane $Si_2N_3H_3$. Étant donné l'analogie entre les réactions d'ammoniolyse de l'hexachlorure et du tétrachlorure de silicium, une telle filiation paraît cependant douteuse. Elle rappelle, en effet, celle envisagée autrefois pour expliquer la formation de l'imide $Si(NH)_2$ par l'intermédiaire de combinaisons plus riches en azote et dont l'existence n'a pu être reconnue [3]. C'est pourquoi nous avons repris l'étude de cette réaction en cherchant à préciser l'influence de la température sur la nature des composés formés.

La méthode utilisée est la suivante. Une quantité donnée d'hexachlorure de silicium est introduite en présence d'un excès connu d'ammoniac dans une enceinte jaugée, refroidie à — 79° par de la neige carbonique. Après avoir abandonné le système pendant 36 h à cette température, on retire progressivement l'ammoniac en laissant l'équilibre se rétablir entre chaque prélèvement. On peut suivre ainsi, à — 79°, l'extraction de l'ammoniac en fonction de la composition du système Si_2Cl_6-NH_3 et déterminer le nombre de molécules entrées en réaction, puisque la tension de vapeur du triammoniacate $NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$ est alors négligeable. Connaissant le volume d'ammoniac libéré après retour à la température ambiante et la quantité de chlorure d'ammonium formé, on déduit enfin la composition des produits de la réaction.

A la température ordinaire, le résultat de la réaction correspond à l'absorption de 9 mol d'ammoniac par molécule d'hexachlorure de silicium :

Si_2Cl_6 millimol.	6.40	7.99
NH_3 millimol.	57.41	71.11
NH_3/Si_2Cl_6	8.97	8.90

Le produit obtenu est une poudre blanche dont les propriétés sont comparables à celles du produit d'ammoniolyse du tétrachlorure $SiCl_4$ [4]. La sensibilité à l'humidité de l'air en particulier est très grande. Les dosages

de l'azote, du silicium et du chlore dans la solution d'hydrolyse permettent de vérifier sa composition globale Si_2Cl_6, 9 NH_3 :

Calculé %, N 29,86; Si 13,31; Cl 50,39; N/Si 4,50; Cl/Si 3,00.

Trouvé %, N 30,11; Si 13,44; Cl 50,57; N/Si 4,49; Cl/Si 2,98.

Les diagrammes de rayons X montrent que le produit de la réaction contient en fait du chlorure d'ammonium. Sa détermination a été effectuée par extractions successives à l'ammoniac liquide puis analyse de la substance extraite. Nous avons obtenu les résultats suivants :

NH_4Cl extrait, millimol.	47.33	98.17
Si_2Cl_6 initial, millimol.	7.99	16.58
NH_4Cl Si_2Cl_6	[illegible]	[illegible]

Tout le chlore du chlorure de silicium initial se retrouve donc sous forme de chlorure d'ammonium, et il n'y a pas d'halogène fixé sur la combinaison siliciée. En conséquence, l'action de l'ammoniac sur l'hexachlorodisilane à la température ambiante peut s'écrire

$$Si_2Cl_6 + 9\,NH_3 \rightarrow Si_2N_3H_3 + 6\,NH_4Cl.$$

A basse température, où l'absorption est définie par le rapport $NH_3/Si_2Cl_6 = 27$ (trouvé : 26,98; 26,97), la réaction n'est pas différente, car la quantité d'ammoniac dégagé après retour à la température ambiante correspond uniquement à la décomposition de 6 mol du triammoniacate NH_4Cl, 3 NH_3. Il n'existe donc pas de combinaisons stables à basse température et plus riches en azote que l'imide $Si_2N_3H_3$. Nous retrouvons là les conclusions déjà formulées lors de l'étude de l'ammoniolyse du tétrachlorure de silicium et l'origine des divergences entre les résultats des travaux antérieurs reste la même. Il s'agit d'un phénomène d'adsorption de l'ammoniac par le composé silicié qui, dans le cas de l'imide $Si_2N_3H_3$, est encore plus marqué; on ne peut l'éviter qu'en opérant sous vide.

(1) J. Besson, *Comptes rendus*, 110, 1890, p. 518.
(2) R. Schwarz et W. Sexauer, *Ber.*, 1926, p. 333-337.
(3) M. Billy, *Ann. Chim.*, 4, 1959, p. 795-851.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Institut Catholique, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les polyphosphates de calcium.* Note (*) de Mlle **Claudine Morin** et M. **André Boullé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Préparation de polyphosphates amorphes de calcium à partir de mélanges d'acides polyphosphoriques résultant eux-mêmes du chauffage sous vide de H_3PO_4. Étude de l'évolution thermique de ces polyphosphates ainsi que des di- et triphosphates cristallisés isolés antérieurement.

1. Polyphosphates cristallisés. — Dans une Note précédente (¹) nous avons montré qu'il était possible, à partir des mélanges résultant du chauffage du monophosphate $Ca(H_2PO_4)_2$, d'isoler à l'état pur et d'établir les formules des diphosphates $H_2CaP_2O_7$ et $HCa_{3/2}P_2O_7$ et du triphosphate $HCa_2P_3O_{10}$. La déshydratation et l'évolution thermique de ces sels a été suivie par analyse thermogravimétrique (loi de chauffe : 150°/h). Les composés, qui apparaissent au cours de ces évolutions sont déjà connus :

— le diphosphate $Ca_2P_2O_7$, $R = CaO/P_2O_5 = 2$ qui existe sous trois formes cristallines (²) : $\gamma \underset{700^\circ}{\rightarrow} \beta \underset{1140^\circ}{\longrightarrow} \alpha$;

— le pentaphosphate (⁴) 7 CaO 5P$_2$O$_5$, $R = 1,4$ appelé trömelite (²);

— les polyphosphates anhydres : α, β, γ, δ (²), (⁵) de la famille $P_nO_{3n+1}Ca_{n/2}$ pour lesquels $R \neq 1$; les phosphates γ et δ se transforment au-dessus de 600° en phosphate β.

Le dépouillement des diagrammes X des produits trempés à diverses températures permet de donner les précisions suivantes (pour la commodité de l'exposé, nous commençons par le triphosphate) :

1° *Le triphosphate* $HCa_2P_3O_{10}$, $R = 1,33$. — La perte de poids par chauffage est de 3-3,7 % suivant les échantillons (perte théorique : 2,7 %), elle est terminée à 580°; le mélange contient alors la trömelite $R = 1,4$ et le polyphosphate γ, $R \neq 1$; ce dernier donne naissance ultérieurement au polyphosphate β. Or dans le diagramme d'équilibre P_2O_5-CaO établi par Hill (²) le domaine de stabilité de la trömelite est situé au-dessus de 915°.

2° *Le diphosphate* $HCa_{3/2}P_2O_7$, $R = 1,5$. — Il faut distinguer deux cas :

Si $R > 1,5$ ($R = 1,52$), lorsque la décomposition est terminée (perte : 4,8-5 %; perte théorique : 3,83 %), il apparaît de 500 à 700° le diphosphate $Ca_2P_2O_7$ γ, $R = 2$ et le polyphosphate δ, $R = 1$.

Si $R < 1,5$ ($R = 1,46$), dès que commence la décomposition, il se forme un troisième constituant : le triphosphate $R = 1,33$ si bien qu'à 600° le mélange contient le diphosphate $Ca_2P_2O_7$, $R = 2$, le polyphosphate δ, $R \neq 1$ et la trömelite, $R = 1,4$ hors de son domaine d'équilibre stable.

3° *Le diphosphate* $H_2CaP_2O_7$, $R = 1$. — Un premier départ d'eau (7 % sur 9,15 %) provoque la formation entre 400 et 470° de polyphosphates

amorphes, puis la déshydratation se poursuit jusqu'à 700° cependant que la masse cristallise à l'état de polyphosphate β.

4° *Le diphosphate* $H_{1,26}Ca_{1,37}P_2O_7$ H_2O, $R = 1,37$. — Il a été isolé par nous (6); par chauffage jusqu'à 245°, une quantité d'eau équivalente à 1 mol est éliminée et le mélange obtenu contient principalement le diphosphate $HCa_{3/2}P_2O_7$, $R = 1,5$. A plus haute température apparaissent des polyphosphates condensés; enfin à 600° le produit anhydre est constitué de polyphosphate δ, $R \neq 1$ et de diphosphate $Ca_2P_2O_7$, $R = 2$ à l'état de variété β observée normalement au-dessus de 700°.

D'après ces résultats, nous pouvons faire les remarques suivantes :

1° Pour un composé donné, des écarts même faibles de la valeur de R par rapport à la valeur théorique modifient l'évolution thermique, cas de $HCa_{3/2}P_2O_7$.

2° Certains composés, telle la trömelite, apparaissent au cours de ces évolutions dans des domaines où ils sont métastables et leurs transformations ultérieures sont souvent très lentes.

2. Polyphosphates amorphes. — Nous avons étudié antérieurement (7) les polyphosphates de sodium qui proviennent de la neutralisation à 0° des mélanges d'acides polyphosphoriques, résultant du chauffage sous vide en nacelle d'or de l'acide H_3PO_4 à des températures comprises entre 100 et 300°. D'une manière analogue, nous avons procédé à la neutralisation en ajoutant progressivement du carbonate de calcium de telle manière que le rapport $R \neq 1$. Nous observons alors, suivant la valeur $\bar{n}$ du degré moyen de condensation de l'acide (fixé par les conditions de préparation et déterminé par potentiométrie), que le liquide neutralisé se sépare en une ou deux couches. Une phase huileuse dense apparaît lorsque $8 < \bar{n} < 12$; après décantation elle est séchée sous vide à froid. Quant à la phase légère (ou à la phase unique, dans ce cas $\bar{n} < 8$), elle est, soit évaporée dans le vide à froid (alors $\bar{n}$ conserve sensiblement sa valeur), soit soumise à une précipitation par l'éthanol qui provoque la séparation d'une phase huileuse séchée comme la précédente. Les polyphosphates ainsi préparés contiennent de l'eau et d'autant plus que la chaîne est courte; ainsi pour 1 mol P_2O_5 on trouve (les valeurs de $\bar{n}$ étant déterminées sur les mélanges acides) : $2H_2O$ si $\bar{n} = 2$; 1,7-1,8 H_2O si $6 < \bar{n} < 8$; 1,3 H_2O si $\bar{n} = 15$. La déshydratation est rapide à partir de températures comprises entre 192° ($\bar{n} = 2$) et 245° ($\bar{n} = 15$), après un ralentissement progressif elle devient à nouveau rapide à partir de 380° ($\bar{n} = 2$) ou 480° ($\bar{n} = 15$), mais l'élimination des dernières traces d'eau est toujours difficile. Les phases cristallines qui apparaissent successivement au cours du chauffage sont identifiées à l'aide des diagrammes X des produits trempés à diverses températures; ainsi :

1° pour un polyphosphate $\bar{n} = 2$, $R = 1,03$, à 242° le diphosphate $HCa_{3/2}P_2O_7 = 1,5$ et le triphosphate $HCa_2P_3O_{10}$, $R = 1,33$ sont présents, ce dernier en faible quantité mais il est nettement plus abondant dans un échantillon trempé à 290°;

2° pour un polyphosphate $\bar{n} = 15$, $R = 1,04$ la cristallisation n'est visible que sur des échantillons trempés à 480°, ils contiennent les polyphosphates β et δ.

L'évolution thermique des différents polyphosphates amorphes maintenus à 195-200° (dans l'air ou sous vide) se traduit non par une transformation, mais par un enrichissement très notable en diphosphates, au détriment des termes plus condensés. Les diagrammes X indiquent une cristallisation partielle à l'état des diphosphates $H_2CaP_2O_7$ et $HCa_{3/2}P_2O_7$ (ce dernier est absent si $R < 1$); les chromatogrammes réalisés sur la phase amorphe soluble révèlent également une proportion importante de diphosphates.

Or nous avons montré que les polyphosphates amorphes de sodium se transforment totalement en la variété nouvelle β (isolée par nous) de $H_2Na_2P_2O_7$, au cours de chauffages à 150° sous vide (7), (8). Il est intéressant de constater, sur un nouvel exemple, cette coupure des chaînes par pyrolyse, donnant naissance à des composés pour lesquels $\bar{n} = 2$; rappelons que, pour les polyphosphates linéaires anhydres, de la même série, les spectres infrarouge et Raman indiquent une périodicité à courte distance correspondant à deux tétraèdres PO_4 (9).

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) C. Morin, M.-P. Dubost et A. Boullé, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1116.
(2) W. H. Hill, G. T. Faust et D. S. Reynolds, *Amer. J. Sc.*, 242, 1944, p. 457-477 et 542-562.
(3) A. O. Mc Intosh et W. F. Jablonski, *Anal. Chem.*, 28, 1956, p. 1424-1427.
(4) S. Ohashi et J. R. Van Wazer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 830.
(5) W. L. Hill, J. B. Hendricks, E. J. Fox et J. G. Cady, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1947, p. 1667-1672.
(6) A. Boullé et M.-P. Dubost, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1864-1866.
(7) A. Boullé et C. Morin, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1928-1931.
(8) J. Lecomte, A. Boullé, C. Morin et J. Morandat, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2681-2686.
(9) W. Bues et H. W. Gehrke, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 288, 1956, p. 291-306 et 307-323.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Nationale Supérieure des Mines, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la constitution du bleu de molybdène en milieu aqueux.* Note (*) de M. **Pierre Souchay** et Mme **Simone Ostrowetsky**, présentée par M. Georges Chaudron.

En milieu aqueux, il n'existe qu'une seule catégorie de bleu de molybdène (soluble ou non), avec le rapport $Mo^{V}/Mo^{VI} = 1/2$. Il appartient certainement à la catégorie des isopolyanions, avec passage de certains atomes à des degrés de valence inférieurs. On étudie ses limites de stabilité, assez étroites.

De nombreux dérivés mixtes bleus Mo^{VI}-Mo^{V} ont été décrits [1]. En milieu aqueux, leur nombre excessif semble dû :

— à la difficulté de fixer analytiquement avec certitude le rapport Mo^{VI}/Mo^{V};

— à la facilité avec laquelle la silice des flacons ou réactifs intervient pour donner des composés silicomolybdiques réduits;

— à la diversité des conditions où ils furent observés (bleus solubles et bleus insolubles).

On a mélangé en proportions diverses une solution de Na_2MoO_4 0,3 M, et une solution de Mo^{V} 0,3 M dans HCl 3 M [2] de façon à ce que la concentration finale en Mo^{VI} soit fixe, soit 0,01 (on a opéré également à 0,02 et 0,01/2); l'acidité est ajustée de façon à se maintenir à une acidité libre de 0,06 environ. En traçant, en fonction du rapport Mo^{V}/Mo^{VI} la courbe de densité optique des mélanges, mesurée à 750 mμ, au bout de 1 h, on observe une variation linéaire ascendante, puis une parallèle à l'axe des abscisses (*fig.* 1), les deux étant séparées par une partie un peu arrondie, due à ce que le complexe n'est pas parfait. Le point d'intersection des deux parties rectilignes permet d'affirmer que le rapport $Mo^{V}/Mo^{VI} = 1/2$ [3].

On a ensuite préparé le sel de rubidium dans les mêmes conditions, mais en milieu plus concentré; il présente un rapport $Mo^{VI}/Mo^{V}/Rb = 2/1/1$.

L'acidité 0,06 représente l'acidité optimale pour la formation du composé; on constate que l'addition d'un acide fort commence à faire apparaître un précipité (bleu de molybdène insoluble) dès que l'acidité libre dépasse 0,1 N. Ce précipité croît par addition plus poussée d'acide, alors que le liquide surnageant s'éclaircit; il est constitué par l'acide insoluble [4]. Aux plus fortes acidités le précipité ne se forme plus, et les solutions se décolorent rapidement, par dismutation en composés de Mo^{V} et Mo^{VI}.

1° Dans la zone d'acidités où l'acide insoluble, que nous noterons AH_n se forme, nous aurons l'équilibre

$$AH_n \rightleftharpoons A^{n-} + n^{+},$$

en supposant les forces d'acidités suffisamment rapprochées pour qu'elles se dissocient pratiquement en même temps (comme c'est le cas pour l'acide molybdique). Dans ces conditions, on peut écrire à force ionique élevée

$$|A^{n-}|.|H^+|^n = S \qquad \text{et} \qquad \log|A^{n-}| = -n\log|H^+| + \log S.$$

Pour une même concentration en complexe, obtenue avec $Mo^{VI} = 0{,}01$ et $Mo^{V} = 0{,}01/2$, à force ionique constante (0,5 M en Cl^-) nous avons fait varier l'acidité par addition de HCl. Au bout de 48 h, la concentration $|A^{n-}|$

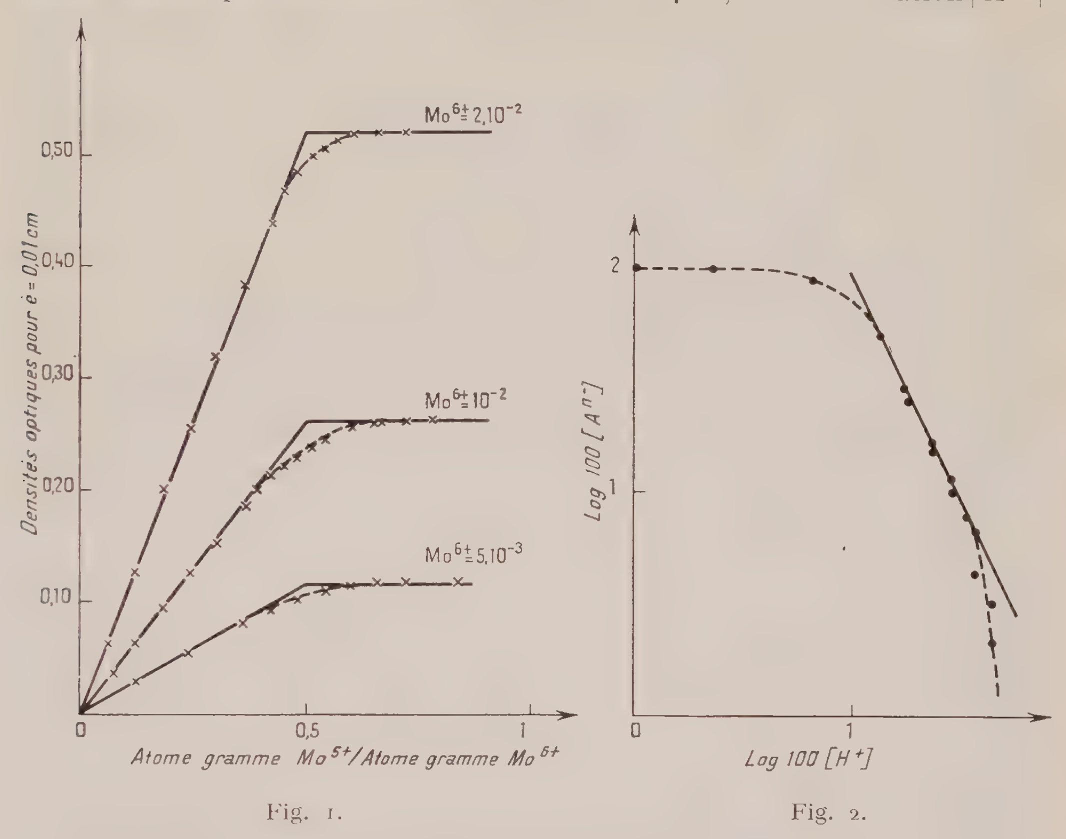


Fig. 1. Fig. 2.

était mesurée par spectrophotométrie à 750 mμ et $|H^+|$ par potentiométrie en étalonnant par des solutions de $|H^+|$ connue à même force ionique. En portant log 100 $|A^{n-}|$ en fonction de log 100 $|H^+|$, dans la zone hétérogène, on obtient une droite, sauf pour les derniers points, qui s'en écartent à cause du début de destruction du complexe (*fig.* 2). La pente de 2 correspond à un diacide, dont la formule, ainsi que celle du sel de Rb seraient, d'après les données précédentes :

$$H_2\left[\begin{matrix}Mo_4^{VI}\\Mo_2^{V}\end{matrix}O_{18}\right] \quad \text{et} \quad Rb_2\left[\begin{matrix}Mo_4^{VI}\\Mo_2^{V}\end{matrix}O_{18}\right]10\,H_2O.$$

2° Les bleus de molybdène (anion et acide insoluble) ne se forment quantitativement que dans des conditions étroites d'acidité.

En milieu moins acide, ils disparaissent au profit d'autres composés plus riches en molybdène, que nous étudierons ultérieurement.

En milieu plus acide, ils se détruisent, les équilibres pouvant s'écrire, d'après ce que nous savons de la constitution des solutions de Mo^{VI} et Mo^{V} :

$$2H_2\left[\begin{matrix}Mo_4^{VI}\\ Mo_2^{V}\end{matrix}\,O_{18}\right] + 4H^+ \rightarrow Mo_4^{V}O_8^{++++} + 2H_2Mo_4^{VI}O_{13} \quad (^4).$$

L'étude de cette région a été réalisée soit en préparant le composé bleu dans les conditions optimales, puis l'amenant à l'acidité voulue, de façon à réaliser une concentration finale de 0,01 en Mo^{VI} et 0,01/2 en Mo^{V}, soit par mélange des constituants dans les mêmes conditions. L'état final est le même dans les deux cas, mais dans la dernière alternative, l'équilibre est atteint lentement, et l'on doit prendre des précautions pour éviter la formation de bleus silicomolybdiques (flacons en polythène, réactifs dépourvus de silice). Dans le premier cas, la concentration du bleu restant était mesurée à 750 mμ après 24 à 48 h.

Si l'acidité n'est pas trop grande, la seule espèce restant en solution est l'anion bleu (*voir* ci-dessus), sinon apparaît Mo^{V} (et également Mo^{VI}). Pour savoir à quelle acidité apparaît Mo^{V}, il suffit de mesurer le rapport Densité optique à 750 mμ/Densité optique à 400 mμ, qui est de 4.5 pour le bleu, et voisin de 0 pour Mo^{V} (Mo^{VI} n'absorbe à aucune de ces longueurs d'onde).

Voici quelques ordres de grandeur :

Acidité libre	0,05	0,10	0,235	0,30	0,40
% de bleu restant en solution	100	Précipité (6)		12	1,2
$\frac{D_{750}}{D_{450}}$ pour le produit resté en solution	4.5	4.6	4.5	3.6	2,8

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) *Voir* GMELIN, 53, 1935, p. 134.

(2) Préparation : *Voir* PALMER, *Exp. inorg. Chem.*, Cambridge University Press.

(3) En accord avec les études de réduction électrolytique de Arnold et Walker (*J. South. African Chem. Inst.*, 9, 1956, p. 80).

(4) C'est cet acide qui a été obtenu et décrit par Treadwell et Schaeppi (*Helv. Chim. Acta*, 29, 1946, p. 771).

(5) Aux fortes acidités, $Mo_4^{V}O_8^{++++}$ se trouvant en équilibre avec d'autres complexes chlorhydriques (SIMON et SOUCHAY, *Bull. Soc. Chim.*, 23, 1956, p. 1402) et $Mo_4^{VI}O_{13}H_2$ en équilibre avec le cation molybdique (Mlle CHAUVEAU, SCHAAL et SOUCHAY, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 194).

(6) Cette région a été étudiée ci-dessus.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les hydrates du diborate de lithium.* Note (*) de M. **Roger Bouaziz**, présentée par M. Louis Hackspill.

Deux hydrates existent. L'un : $Li_2B_4O_7.4H_2O$ est le seul solide en équilibre avec les solutions sous la pression atmosphérique. Les cristaux au contact de l'air perdent 1 mol d'eau dès la température de 50° C. L'hydrate 3 H_2O est en équilibre avec les solutions sous pression entre 150 et 260° C.

Pendant longtemps, il était admis que le diborate de lithium ne pouvait cristalliser à partir des solutions aqueuses. Celles-ci, évaporées conduisaient à un produit gélatineux (1); et l'addition d'alcool amenait la précipitation d'un solide amorphe (2), (3).

En 1954, j'ai réussi, en collaboration avec M. Rollet, à obtenir le diborate cristallisé au cours d'une étude du ternaire $H_2O—B_2O_3—Li_2O$ (4) et (5). Mais la détermination de l'eau de cristallisation s'est révélée délicate en raison de la fragilité de l'hydrate formé. L'étude du ternaire $H_2O—Li_2B_4O_7—LiCl$ a permis de résoudre ce problème. L'isotherme 30° ne comporte que deux branches de courbe : l'une, courte est relative au

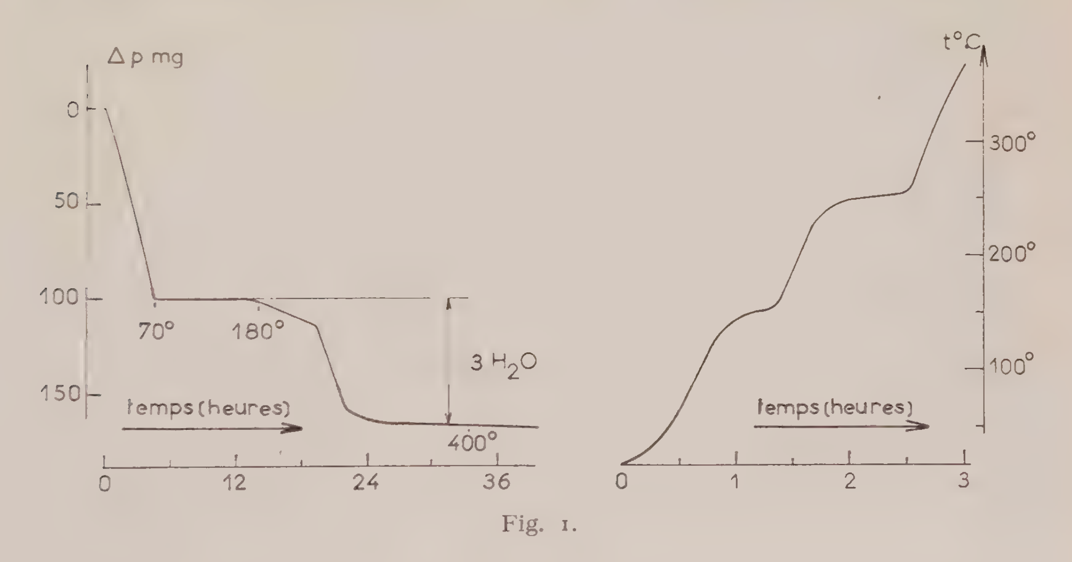


Fig. 1.

chlorure, l'autre, très longue, et partant de forme favorable pour une telle détermination, correspond au diborate de composition : $Li_2B_4O_7.4H_2O$.

Lors de la publication de ces résultats (5), j'ignorais l'existence d'un article qui venait tout juste de paraître dans une revue américaine (6); il y était signalé un diborate de lithium cristallisant avec 3 mol d'eau.

J'ai donc repris l'étude des hydrates du diborate de lithium en reprenant d'abord l'examen du ternaire $H_2O—Li_2B_4O_7—LiCl$. L'isotherme 30°

a confirmé mes résultats précédents. Le long de la branche, lieu des solutions saturées en diborate hydraté, un faisceau de directions point solution - point reste converge vers la composition du diborate à $4H_2O$. Le point « ensemble » a été également utilisé pour le tracé de ces droites. Par contre, l'isotherme 80° m'a conduit nettement à la composition du diborate à $3H_2O$, du moins pour la partie de la branche de courbe située au voisinage de la solution saturée à la fois en chlorure et diborate. Pour cette isotherme, les directions point solution - point ensemble ont été utilisées, le prélèvement du reste s'avérant délicat.

Fig. 2.



Fig. 3.

La déshydratation a été suivie à la thermobalance. La figure 1 (partie gauche) donne une courbe obtenue avec une vitesse d'échauffement de 12°/h en partant de cristaux très humides. Un palier net met en évidence le trihydrate. En réalité, comme il sera indiqué plus loin, la perte de poids située avant le palier ne correspond pas à un simple départ d'humidité; il s'y ajoute une première étape de la déshydratation qui se mêle au départ de l'eau imbibant les cristaux.

J'ai enfin entrepris une étude systématique du binaire eau — diborate de lithium par analyse thermique directe, sous pression, à l'aide de la bombe décrite dans une Note précédente (7). Un mélange à 70 % en poids fournit la courbe d'échauffement reproduite sur la figure 1 (partie droite). Deux paliers de transition l'un à 150°, l'autre à 260° sont observés; l'analyse thermique a pu être conduite jusqu'à 450° sans révéler d'autre accident. L'établissement d'un graphique de Tammann s'imposait pour l'identification des deux hydrates mis en évidence par ces paliers d'invariance. Des cristaux humides ou partiellement déshydratés ont été ainsi traités. Les durées de paliers, ramenées à l'unité de masse du produit mis en œuvre, sont portées en dessous des horizontales d'invariance. La figure 2 donne aussi l'allure générale des équilibres liquide-solide. Entre l'eutexie glace et le point d'ébullition normal de la solution saturée 100°,7 ($Li_2B_4O_7$ = 5,50 % en poids), c'est le tétrahydrate qui constitue la phase solide contrairement aux résultats présentés par Reburn et Gale (6). Le tétrahydrate est en équilibre avec le trihydrate et la solution à la température de 150°. Le trihydrate donne directement le diborate anhydre à 260°, ce qui sera vérifié par l'examen aux rayons X.

La figure 3 montre les spectres de rayons X obtenus en utilisant le montage Seeman-Bohling. Les spectres des diborates anhydre 3 et tétrahydraté 1, sont obtenus très facilement. Ce dernier est d'ailleurs cité dans l'index (8), mais il lui est attribué à tort une formule en $5H_2O$. Le spectre du diborate trihydraté n'a pu être obtenu seul; ses raies sont toujours accompagnées de celles du diborate anhydre. Le cliché 2 donne un des aspects de la superposition des deux spectres. D'une manière générale le trihydrate exposé aux rayons X donne le spectre du tétrahydrate. Il semble que ce corps, de nature microcristalline, se réhydrate très rapidement au contact de l'air humide.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) Dukelski, *Z. anorg. allg. Chem.*, 54, 1907, p. 45.

(2) Filsinger, *Arch. Pharm.*, 208, 1876, p. 211.

(3) Gode, *Latvijas P. S. R. Zinatun Akad. Vestis*, 1949, n° 3 (Whole n° 20), 91-96.

(4) Rollet et Bouaziz, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1227.

(5) Rollet et Bouaziz, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1104.

(6) Reburn et Gale, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 19.

(7) Rollet et Bouaziz, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2578.

(8) *Index to the X-Ray Powder data file*, publié par The American Society for Testing Materials.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction anormale des acétates métalliques sur les aldéhydes α-halogénés.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Riehl**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action des acétates sur les aldéhydes α-halogénés non ramifiés forme des acétoxy-1 alcanones-2 à la place des acétoxy-aldéhydes attendus. Ceux-ci s'obtiennent à partir des aldéhydes simples par le tétracétate de plomb.

On sait que l'action des réactifs nucléophiles sur les aldéhydes α-halogénés conduit souvent à des produits de substitution en apparence directe, comme dans l'exemple des amines [1]

$$R{-}CHCl{-}CHO \rightarrow R{-}CH(NR'_2){-}CHO.$$

On devrait attendre une réaction analogue avec les ions acétate et la formation d'un acétoxy-aldéhyde $R{-}CH(OCOCH_3){-}CHO$ (I). Par cette voie, Muths [2] a obtenu aisément des composés qui paraissaient mériter la formule (I). L'acétate de sodium et l'acétate d'argent donnent le même produit. Nous avons été amené à contrôler l'identité de ces composés par une méthode indépendante, l'attaque des aldéhydes par le tétracétate de plomb, dont on connaît l'effet acétylant en α par rapport à un carbonyle [3]. Le produit obtenu, dont toutes les propriétés ont confirmé la structure (I), s'est révélé nettement différent du produit de Muths. Pour celui-ci, la formation d'une osazone, identique à celle de (I), oblige à envisager la formule d'une acétoxy-cétone $R{-}CO{-}CH_2{-}OCOCH_3$ (II). Une synthèse nouvelle a permis son identification certaine :

$$R{-}COCl + CH_2N_2 \rightarrow R{-}CO{-}CHN_2 \rightarrow R{-}CO{-}CH_2{-}OCOCH_3.$$

Cette acétoxy-cétone possède effectivement les propriétés du produit de Muths. Les deux produits, nettement distincts, se ressemblent seulement en milieu basique, qui provoque la saponification, suivie de l'isomérisation classique entre les hydroxy-aldéhydes et les hydroxy-cétones. Le tableau I résume ces observations dans l'exemple où $R=C_5H_{11}$.

Tableau I.

	Acétoxy-aldéhyde (I *d*).	Acétoxy-cétone (II *d*).
Ébullition	104°/14 mm	115°/15 mm
Ultraviolet (dioxanne)	$\lambda_m = 2950$ Å ; $\varepsilon = 17$	$\lambda_m = 2790$ Å ; $\varepsilon = 33$
DNPH Défaut [a]	F 89-90°	F 66-67°
DNPH Excès [b]	F 184°	F 184°
SCA [c]	F 113°	F 61-62°
Schiff, coloration	Immédiate	Très lente
Fehling	Précipité	Précipité
Tollens	Pas d'action	Pas d'action
Hydrolyse acide	Produit liquide	Solide F 117° [d]

[a] Dinitro-2.4 phénylhydrazone; [b] Dinitro-2.4 phénylosazone; [c] Semicarbazone; [d] α-hydroxyheptanal.

Ces observations ont été confirmées dans quelques exemples homologues. Les résultats sont réunis dans le tableau II. La composition de tous les produits a été vérifiée par l'analyse et par le calcul de la réfraction moléculaire.

TABLEAU II.

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>CH-CHO + Pb(OAc)_4 \rightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\underset{\displaystyle OAc}{\underset{|}{C}}-CHO$$

	R.	R'.	É (°C/mm).	n_D.	d.	DNPH (°C).	SCA (°C).
(I*a*)......	CH_3	H	63-64/16	–	–	98-99	152,5-153,5
(I*b*)......	C_2H_5	H	64-66/13	1,4112/19°	1,018/19°	104-105	–
(I*d*)......	C_5H_{11}	H	104/14	1,4280/21	0,962/21	89-90	113-113,5
(I*e*).......	CH_3	CH_3	51-52/12	1,4105/19	1,013/19	154-155	135-136

$$R-\underset{\displaystyle X}{CH}-CHO + AcO^{(-)} \rightarrow R-\underset{\displaystyle O}{C}-CH_2-OAc.$$

	R.	R'.	É (°C/mm).	n_D.	d.	DNPH (°C).	SCA (°C).
(II*a*)......	CH_3	H	69/14	1,4165/21°	–	114-114,5	139-140
(II*b*)......	C_2H_5	H	76-77/13	1,4190/19	1,044	92	121
(II*c*)......	C_4H_9	H	99-100/14	1,4260/20	0,991	–	100
(II*d*)......	C_5H_{11}	H	109-110/12 (F 24°)	1,4350/19	0,981	66-67	61-62
(I*e*).......	CH_3 (*)	CH_3	50-51/10	1,4108/18	1,017	154-155	135-136

(*) Avec l'isobutanal chloré, le produit formé par l'acétate de sodium est identique à (I*e*).

L'attaque nucléophile de l'anion acétoxy se fait donc anormalement, avec transposition. L'obtention finale d'un groupe acétine sur le carbone terminal conduit à admettre sa fixation primaire sur le carbonyle, suivie d'une substitution nucléophile intramoléculaire avec formation d'un époxyde, comme on l'avait admis dans d'autres exemples [1].

$$R-CHCl-CHO \rightarrow R-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle O^-}{\underset{|}{CH}}-OCOCH_3 \rightarrow R-\overset{2}{CH}\underset{\diagdown O \diagup}{-\!\!-}\overset{1}{CH}-OCOCH_3.$$

Cette fois pourtant, ce n'est plus le groupe anionique fixé qui migre sur le carbone 2 avec rupture du cycle époxydique et régénération de la fonction aldéhyde. La coupure se fait en sens inverse, par migration d'un hydrogène anionique du carbone 2 vers 1 et formation d'une fonction cétone :

$$R-CH\underset{\diagdown O \diagup}{-\!\!-}CH-OCOCH_3 \rightarrow R-CO-CH_2-OCOCH_3.$$

Une migration d'hydrogène anionique avait été envisagée dans l'hydrolyse anormale des halogénoaldéhydes avec formation d'acides saturés [3], mais l'orientation en est opposée dans ce cas.

Les phénomènes ne sont plus les mêmes lorsque l'aldéhyde est ramifié en α. Alors l'évolution de l'époxyacétate primaire envisagé est différente. On obtient, avec l'aldéhyde isobutyrique chloré, un acétoxy-aldéhyde, identique à celui que donne l'attaque de l'isobutanal par le tétracétate de plomb $(CH_3)_2C(OCOCH_3)—CHO$ (I *e*). On retrouve donc ici, dans l'exemple ramifié, la même migration du réactif nucléophile que dans le cas des amines, avec les aldéhydes ramifiés ou non.

Acétoxy-1 *heptanone*-2 (II *d*). — 1 mole de chlorure de caproyle est traitée par le diazométhane dans l'éther à froid, pendant 12 h. La diazocétone distille à 101-102° sous 13 mm, avec des pertes sensibles. 5 g de diazocétone sont chauffés à l'ébullition avec 2 g d'acide acétique. On isole avec un rendement quantitatif un produit fondant à 24°, identifié avec l'acétoxy-cétone provenant de l'aldéhyde chloré. Ses spectres ultraviolet et infrarouge, ainsi que ses deux dérivés sont les mêmes.

Acétoxy-1-*propanone* (II *a*). — Préparation par 6 h d'ébullition de la monochloracétone avec l'acétate de potassium dans l'acide acétique la DNPH est connue ([4]).

Acétoxy-aldéhydes (I *a*, *b*, *d*, *e*). — Le tétracétate est obtenu par action de Pb_3O_4 sur le mélange d'acide et d'anhydride acétiques. Après dissolution complète à 80°, on ajoute en une fois l'aldéhyde fraîchement distillé. La réaction est complète après 10 mn. Pour (I *d*), on verse dans l'eau, extrait à l'éther et distille (Rdt 28 à 40 %). Pour (I *a*, *b*, *e*), on chasse le solvant sous vide et reprend à l'éther.

Acétoxy-cétones par les chloraldéhydes. — Les aldéhydes chlorés sont préparés d'après ([2]). On fait bouillir 48 h dans l'acide acétique avec un léger excès d'acétate de sodium anhydre. Le produit est versé dans l'eau, extrait à l'éther et distillé (Rdt 30 à 80 %).

(*) Séance du 13 juin 1960.

([1]) KIRRMANN, MUTHS et RIEHL, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1469.
([2]) MUTHS, *Thèse Ing.-Docteur*, Strasbourg, 1955.
([3]) RIEHL, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1321.
([4]) REICH, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 68.
([5]) KIRRMANN et CHANCEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 711.
([6]) DIMROTH, *Ber. Chem. Ges.*, 56, 1923, p. 1375.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure;*
Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Strasbourg.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'hydrolyse du diméthyléthylphosphate, du méthyldiéthylphosphate et du triéthylphosphate en fonction du pH.* Note (*) de M[lle] **Jacqueline Masse** et M. **Louis Domange**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'hydrolyse du diméthyléthylphosphate, du méthyldiéthylphosphate et du triéthylphosphate a été étudiée à 101-102° à différents pH, l'ordre de la réaction et les constantes de vitesse ont été déterminés.

Dans une récente Note (1) nous avons étudié l'hydrolyse du triméthylphosphate. Nous avons depuis étendu ce travail au diméthyléthylphosphate (I), au méthyldiéthylphosphate (II) puis au triéthylphosphate (III).

$$C_2H_5O-P(=O)(OCH_3)_2 \quad \text{(I)} \qquad CH_3O-P(=O)(OC_2H_5)_2 \quad \text{(II)} \qquad C_2H_5O-P(=O)(OC_2H_5)_2 \quad \text{(III)}$$

La vitesse de la réaction d'hydrolyse de ces différents esters a été réalisée à divers pH, de 0 à 11, et à des températures de 101 à 102°.

La réaction d'hydrolyse des triesters étudiés est également une réaction du premier ordre comme dans le cas du triméthylphosphate, l'expression $(1/t) \operatorname{Log} (C_0/c)$, étant une constante.

Les valeurs prises par la constante K en fonction du pH sont (t étant exprimé en secondes) les suivantes :

Diméthyléthylphosphate.

pH	0	1	2,6	4,7	6,1	6,8
10^5K	6,48	2,45	2,92	3,95	4,65	7,06
pH	7,2	7,5	8,1	9,3	10,2	11
10^5K	7,36	7,36	3,40	5,45	10,4	27,8

Méthyldiéthylphosphate.

pH	0	1	2,5	4,9	5,2	6,1
10^5K	4,39	1,59	1,58	1,86	2,02	2,30
pH	7,2	8,2	9,3	9,9	11,3	
10^5K	3,93	1,93	2,60	4,09	12,4	–

Triéthylphosphate.

pH	0	1	2,8	4,9	6	7,1
10^5K	1,82	0,84	0,79	0,95	1,06	1,30
pH	7,5	8,2	8,9	9,5	10,1	11,4
10^5K	1,30	0,85	0,95	1,24	1,65	5,79

La substitution d'un radical « éthyl » à un radical « méthyl » se traduit par une diminution de la valeur de la constante K, à un même pH, comme l'indiquent les tableaux ci-dessus et le tableau précédemment publié (1).

A pH 1 par exemple la valeur de la constante K pour le diméthyléthyl-

phosphate est supérieure à celle du méthyldiéthylphosphate, qui est elle-même supérieure à celle du triéthylphosphate. Il en est de même quel que soit le pH envisagé.

Nous avons essayé de mettre en évidence le diester formé au cours de l'hydrolyse des triesters mixtes, en tubes scellés à 100° à des pH variant de 6,8 à 4, pH auxquels le diester ne s'hydrolyse pas.

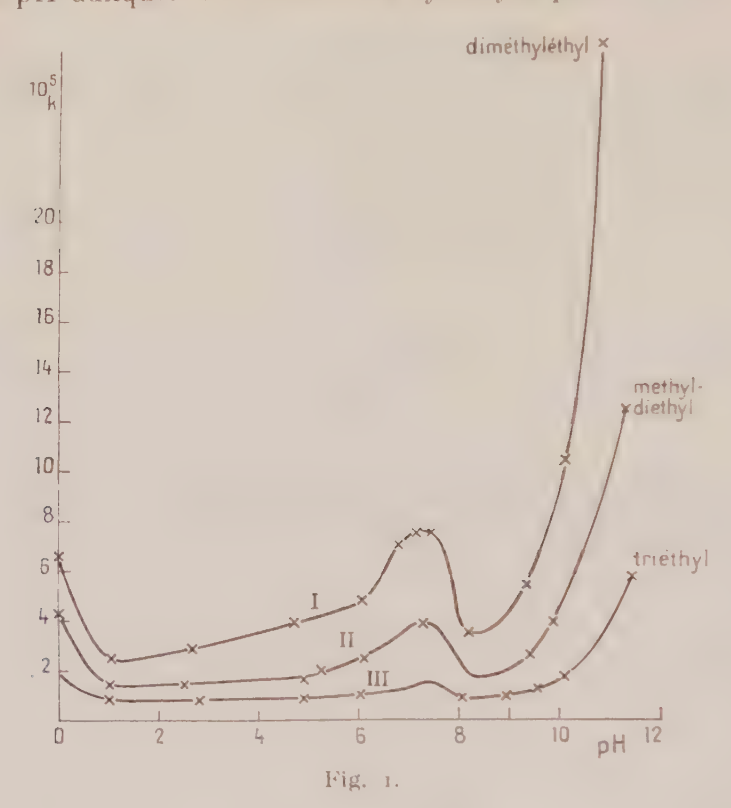


Fig. 1.

Des dosages colorimétriques de l'alcool méthylique [2] mis en liberté ont permis de constater que dans le cas du diméthyléthylphosphate le diester peut être considéré comme formé très probablement de méthyléthylphosphate seul; en ce qui concerne le méthyldiéthylphosphate le diester paraît être formé de méthyléthylphosphate et de diéthylphosphate en quantités sensiblement égales.

Les différences notables entre les vitesses d'hydrolyse des différents esters peuvent peut-être expliquer leur action anticholinestérasique très différente, récemment étudiée par J. Cheymol, P. Chabrier, J. Murad et M. Selim [3].

(*) Séance du 13 juin 1960.

[1] L. Domange et J. Masse, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2209.

[2] R. N. Boos, *An. Chemistry*, 20, 1948, p. 964-965.

[3] J. Cheymol, P. Chabrier, J. Murad et M. Selim, *Thérapie*, 2, 1960, p. 237-241.

(Laboratoire National de la Santé Publique.
Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté de Pharmacie de Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les pyridyl-4 cétimines.* Note (*) de MM. **Pierre Bourbon**, **Robert Malbosc** et **Philippe Puig**, présentée par M. René Fabre.

Emploi de la méthode classique de Ch. Moureu et G. Mignonac; comme dans le cas des pyridyl-3 cétimines, les complexes azoto-bromo magnésiens sont formés soit par ouverture du groupement fonctionnel nitrile, soit par fixation sur l'azote pyridique. L'étude de la cinétique des réactions de condensation de la pyridyl-4 phénylcétimine avec l'aniline montre les variations de l'influence modératrice de l'azote pyridique sur la fonction imine.

L'étude comparative des propriétés chimiques des pyridyl-3 cétimines et de leurs analogues phényliques fait apparaître une différence de réactivité et d'aptitude à la condensation, mettant en évidence l'influence modératrice de l'atome d'azote pyridique sur la fonction imine ([1]).

Nous avons poursuivi cette étude en préparant les pyridyl-4 cétimines qui ne sont pas connues afin de les comparer à leurs isomères en position 3 et aux dérivés phényliques correspondants.

Pour les atteindre nous avons utilisé la méthode générale décrite par Ch. Moureu et G. Mignonac de condensation des nitriles avec les organomagnésiens correspondants.

Lorsqu'on oppose le pyridyl-4 nitrile aux réactifs de Grignard en introduisant progressivement ces derniers dans la liqueur éthérée de nitrile ([1]), on note la formation immédiate d'un précipité blanc floconneux évoluant après un chauffage prolongé (3 h) vers des colorations variant du jaune au brun foncé suivant les cas; en effet, comme dans le cas du pyridyl-3 nitrile, cette réaction s'effectue par fixation du magnésien sur l'azote du noyau pyridique et par ouverture du groupement fonctionnel nitrile. Nous avons pu, lors de la décomposition par un réactif protonique du complexe azotohalogénomagnésien, convenablement isolé, résultant de la condensation mole à mole du pyridyl-4 nitrile avec le bromure de méthylmagnésium, par la mesure du CH_4 produit, établir que 33 % du réactif de Grignard demeurent fixés sur l'azote pyridique. Aussi avons nous été conduits à utiliser un excès de magnésien, soit 2,5 moles pour une de nitrile.

A partir des complexes azotohalogénomagnésiens, les pyridyl-4 cétimines sont libérées, soit par hydrolyse ménagée à l'aide de glace et de $Cl\,NH_4$, soit par action de l'acide oxalique en milieu anhydre et décomposition de l'oxalate d'imine ainsi formé par un lent courant de NH_3.

Pyridyl-4 phénylcétimine :

$$\diagdown \qquad \diagup -C-C_6H_5$$

$$NH$$

La pyridyl-4 phénylcétimine a été préparée en décomposant le complexe azotobromomagnésien de couleur jaune foncé, soit à l'aide de glace et de Cl NH₄, soit par le procédé à l'acide oxalique; mais en raison de la faible sensibilité de cette base à l'hydrolyse, nous proposons de préférence le premier procédé. Elle est extraite par épuisement à l'éther, puis distillée sous vide. La base se présente sous la forme d'une huile jaune verdâtre à odeur vireuse : $É_{8}$ 126°; $É_{1}$ 135°; n_D 1,6098 (pyridyl-3 phénylcétimine, $É_{1,5}$ 130°, $n_D^{18,5}$ 1,6134; diphénylcétimine, $É_{3,5}$ 127°, n_D^{19} 1,7191).

Pyridyl-4 éthylcétimine :

NH

C—C₂H₅

N

Cette base étant très sensible à l'hydrolyse, nous avons décomposé le complexe azotobromomagnésien marron foncé par la méthode à l'acide oxalique. La solution éthérée abandonne une huile qui est séparée à la distillation en deux fractions :

1° Pyridyl-4 éthylcétimine, huile jaune clair : $É_{3}$ 101°, n_D^{22} 1,6060 (pyridyl-3 éthylcétimine, $É_{3,5}$ 89°, n_D^{19} 1,5343; phényléthylcétimine, $É_{13,5}$ 101°,5, n_D^{22} 1,5476).

2° Éthyléthylidène dipyridyl-4 cétisocétimine; huile visqueuse orangée : $É_{2}$ 170°, n_D^{22} 1,5980 (éthyléthylidène dipyridyl-3 cétisocétimine, $É_{2}$ 156°; cétisocétimine de la phényléthylcétimine, $É_{2,5}$ 158-158°,5).

Pyridyl-4 butylcétimine :

C—C₄H₉

NH

N

La condensation du bromure de butylmagnésium conduit à un complexe blanc qui évolue vers le jaune et le brun foncé par chauffage prolongé à la température d'ébullition de l'éther. L'imine est libérée par la méthode à l'acide oxalique. Elle se présente sous la forme d'une huile jaune clair : $É_{6}$ 127-128°, n_D^{21} 1,5257 (pyridyl-3 butylcétimine, $É_{9}$ 140°; phénylbutylcétimine, $É_{10}$ 144-145°).

L'isomérie de position du groupement fonctionnel en 3 ou 4 apporte peu de modifications sur les propriétés physiques : les points d'ébullition et les indices de réfraction des pyridyl-3 cétimines, de leurs isomères en 4 et de leurs analogues phényliques sont semblables.

Par contre, l'étude de la cinétique des réactions de condensation de la pyridyl-4 phénylcétimine avec l'aniline, et la condensation de la pyridyl-4 éthylcétimine en cétisocétimine correspondante [3] montre que l'influence modératrice de l'azote pyridique sur la fonction imine est plus marquée dans le cas des pyridyl-4 cétimines que dans celui des pyridyl-3 cétimines.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) G. Mignonac et P. Bourbon, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1624.

(2) Ch. Moureu et G. Mignonac, *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 1080.

(3) G. Mignonac et H. du Couedic de Kereran, *Bull. Soc. Chim.* (4), 35, 1924, p. 671.

(*Laboratoire de Chimie, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Toulouse.*)

MINÉRALOGIE. — *Influence de l'acidité sur les mouvements de l'aluminium dans un mélange d'argiles.* Note de MM. **Jean Girod** et **Jean Lacroix**, présentée par M. Jean Wyart.

L'action d'un acide en solution diluée sur un mélange de kaolinite et de montmorillonite provoque le transfert d'une partie de l'aluminium du premier silicate sur le second où il se fixe à l'état déplaçable.

Le traitement d'un sol par une solution diluée d'acide fort (solution N/20 de ClH, par exemple) aboutit au déplacement des divers cations échangeables (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}) et au remplacement d'une partie des cations déplacés par les ions Al^{3+}, si bien que le sol qui résulte de ce traitement n'est généralement pas un sol (H), mais un sol (H, Al) [1], [2].

L'aluminium déplaçable ainsi fixé provient, surtout, de l'action de l'acide soit sur l'alumine libre, soit sur l'alumine liée à la silice ou à la matière organique par des liaisons assez faibles pour permettre son attaque, mais tout de même suffisantes pour éviter son insolubilisation par des phénomènes de vieillissement. Cependant pour certains sols, les aluminosilicates constituant les supports essentiels des cations échangeables pourront fournir, eux-mêmes, une fraction de l'aluminium déplaçable, aux dépens de l'alumine de leur propre réseau.

Les réactions en jeu étant des réactions d'équilibre, la provenance de l'aluminium déplaçable dépendra des solubilités et des réactivités relatives des corps en présence. Par exemple l'évolution par vieillissement de gels actifs d'alumine vers des formes de plus en plus insolubles réduira beaucoup l'importance de l'alumine libre comme source d'ions Al^{3+} pouvant se fixer à l'état déplaçable, et permettra l'intervention plus grande dans le phénomène de tel silicate d'aluminium hydraté dont la structure et l'état de division favorisent la dissolution de l'alumine.

Nous allons préciser les considérations précédentes au moyen d'un essai synthétique portant sur un mélange d'argile kaolinique et d'argile du type montmorillonite, et dont voici les étapes successives.

1° Dans une première expérience portant sur un kaolin pulvérisé, on constate que l'alumine est assez facilement soluble dans les solutions diluées d'acide fort; ainsi le traitement d'un échantillon de 5 g par 50 ml d'une solution d'acide chlorhydrique N/10 aboutit, à l'équilibre, à une solution renfermant 4,5 ml N/10 de H^{+} et 40,5 ml N/10 de Al^{3+}.

Après lavage à l'eau distillée de l'échantillon ainsi traité, la détermination de l'aluminium déplaçable donne 2,5, l'unité de mesure étant le millimètre de solution N/10. Cette valeur correspond d'ailleurs à l'état de saturation, car le traitement d'un échantillon de kaolin par des solutions de chlorure d'aluminium ne parvient pas à augmenter cette teneur en aluminium échangeable.

2° Considérons maintenant un échantillon de montmorillonite. Nous constatons d'abord que l'alumine ne passe pas en solution par un traitement acide : ainsi en faisant réagir 50 ml d'une solution renfermant 15 ml N/10 de HCl sur un échantillon de 4 g on obtient à l'équilibre une liqueur renfermant 4,8 ml N/10 d'ions H^+, ce qui correspond sensiblement à la même concentration en acide libre que celle réalisée dans la première expérience, alors que la concentration en ions Al^{3+} est nulle. Même en augmentant la concentration en ions H^+, on n'observe pas le passage en solution de l'aluminium de la montmorillonite.

Quant à la quantité d'aluminium déplaçable elle est de 4,7 pour l'acidité indiquée dans l'expérience citée, mais cette quantité augmente avec l'acidité des solutions et tend vers une limite égale à 7,5.

Contrairement à ce qui se produit dans le cas de la kaolinite, nous sommes loin de la saturation en aluminium et le traitement de la montmorillonite par une solution de $AlCl_3$ augmente beaucoup la teneur en aluminium déplaçable : en traitant un échantillon de 4 g par 30 ml de $AlCl_3$ N/10 en présence d'un excès de HCl, on trouve 24 d'aluminium fixé à l'état déplaçable.

3° Nous traitons enfin par une solution diluée de HCl le mélange de 4 g de montmorillonite avec 5 g de kaolin.

A l'équilibre, la concentration en acide libre correspond à une solution sensiblement N/30.

Après lavage à l'eau du mélange, on détermine l'aluminium déplaçable qu'on trouve égal à 30. Il s'agit là de la quantité totale d'aluminium déplaçable. La part qui revient à la montmorillonite est de 30 — 2,5 = 27,5.

On peut donc dire que, au minimum, 27,5 — 7,5 = 20 d'aluminium ont été fixés, à l'état déplaçable, par la montmorillonite, à partir de l'aluminium provenant de la dissolution par HCl de l'alumine du kaolin.

Des expériences analogues aux expériences précédentes peuvent être réalisées avec des solutions acides de concentrations plus faibles correspondant mieux aux conditions réelles d'évolution des sols acides, mais il est alors nécessaire d'observer certaines précautions dans les dosages, la dissolution de l'alumine aboutissant alors à des complexes colloïdaux [2].

Le sens général des phénomènes reste d'ailleurs le même : dans un sol acide de l'aluminium emprunté à un silicate d'aluminium facilement attaquable peut être fixé par un silicate plus résistant et à capacité d'échange plus grande.

(1) J. Clarens et J. Lacroix, *Bull. Soc. Chim.*, 51, 1932, p. 1167.
(2) J. Clarens et J. Lacroix, *Bull. Soc. Chim.*, 51, 1932, p. 668.
(3) J. Lacroix, *Ann. Éc. Nat. Sup. Agron.*, 1, 1953, p. 165.

(*E. N. S. Agronomique de Toulouse, Laboratoire de Chimie.*)

GÉOLOGIE. — *Remarques sur un gisement ophiolitique dans la vallée du Lepenac (Macédoine yougoslave).* Note (*) de M. **Michel Rollet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

En Macédoine yougoslave, le substratum du massif de la Skopska Crna Gora est essentiellement constitué par des schistes cristallins analysés précédemment ([1]). Sur la rive gauche du Lepenac, près du village de General Jankovic, cette série est formée par des quartzites et des calcaires métamorphiques.

Un grand accident de direction Nord-Sud dont le trajet est emprunté par le Lepenac et que, pour cette raison, nous appelons faille du Lepenac, met en contact, à l'Est, le socle avec, à l'Ouest, des calcaires d'âge crétacé, broyés et recristallisés. En discordance sur cet ensemble, repose la série lacustre néogène.

Le long de cette zone de broyage j'ai trouvé récemment un affleurement qui s'étend sur une centaine de mètres de long, affleurement constitué par des roches mélanocrates. L'examen micrographique de la roche montre qu'elle présente une constitution minéralogique homogène; on y trouve fondamentalement un plagioclase dont la basicité varie de An 25 à An 35 qui peut être, mais très rarement, albitisé, du diopside plus ou moins ouralitisé et même parfois transformé en chlorite; le leucoxène et l'ilménite sont abondants; accessoirement on a un peu d'apatite, d'anatase et de magnétite.

La structure de la roche présente de rapides et fréquentes variations entre les types doléritique et microlitique. Parfois, à l'échelle de la plaque mince, on constate que la structure microlitique paraît correspondre à une cristallisation plus tardive, car elle englobe des îlots doléritiques ou même, beaucoup plus rarement il est vrai, grenus.

L'analyse chimique de cette roche a donné les résultats suivants (M. Patureau et ses collaborateurs, Paris 1960) :

SiO_2	50,95	Na_2O	3,70
Al_2O_3	16,80	K_2O	0,25
Fe_2O_3	4,25	TiO_2	2,50
FeO	4,90	P_2O_5	0,20
MgO	5,40	H_2O 100°C	0,60
CaO	8,60	H_2O combiné	2,00
		CO_2 et S	Traces

Les paramètres C. I. P. W. sont : 11′, ′5, 3 (4), 5, 2; dans la classification de A. Lacroix cette roche appartient à la famille des diorites.

En bordure de cet affleurement, on observe une brèche dont les éléments sont constitués par des fragments de roches du socle métamorphique ou

de calcaires d'âge crétacé supérieur [contenant notamment *Orbitolina bulgarica* (Desh.), *Rosalinella linnei* (d'Orb.), *Spiroloculina* sp., *Nubecularia* sp.] ([2]). Le ciment est presque toujours constitué par de la dolérite. A proximité immédiate de ce gisement affleurent aussi des serpentines dont l'origine n'a pas encore pu être précisée.

Il semble donc que dans cette région, sans doute après le Crétacé et sans qu'il puisse être possible de préciser davantage, s'est produite une zone de fracturation profonde, qui est à l'origine de l'accident du Lepenac et a entraîné la mylonitisation des roches du socle et du Crétacé. Par cette zone de fragilité du socle s'est insinué un magma de nature andésitique, responsable de la formation des ophiolites; on peut également penser que les serpentines proviennent d'autres roches éruptives, contemporaines ou non, et ayant subi une évolution ultérieure particulière.

(*) Séance du 13 juin 1960.

([1]) M. ROLLET, *Remarques préliminaires sur quelques formations du Sud de la Skopska Crna Gora (Macédoine yougoslave)*, *Bull. Soc. Géol. Fr.* (sous presse).

([2]) Ces déterminations sont dues à M. Marie.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Besançon.*)

MORPHOLOGIE. — *Sur le rejeu plioquaternaire de la montagne Sainte-Victoire en Basse-Provence.* Note (*) de M. **Adrien Billerey**, transmise par M. Jacques Bourcart.

La montagne Sainte-Victoire, vers l'Ouest, domine brutalement la surface miocène qui nivelle les puissantes masses de brèches vitrolliennes inférieures et supérieures, de l'Infernet aux Harmelins, et qu'entaillent sur plus de 100 m parfois des gorges ou ravins plioquaternaires. Vers le Sud, son contact avec la haute vallée suspendue du Bayon et le plateau du Cengle se caractérise par la présence d'une série de glacis étagés; ceux-ci sont plus ou moins démantelés ou découpés en lanières par de larges et profondes vallées anaclinales, souvent obliques, dégagées dans les marnes et argiles thanétiennes et sparnaciennes-yprésiennes par des ruisseaux aujourd'hui temporaires, mais dont le dynamisme résulte de la violence des averses de vent d'Est et de l'altitude relative de cette contrée. Parmi ces glacis, ceux qui, entre Saint-Antonin et Coquille, recoupent les assises du Sparnacien-Yprésien au Bégudien, plongeant de plus en plus vers le Nord et jusqu'à la verticale au pied de la chaîne, sont remarquables par l'étrangeté de leurs profils, et de leurs pavages, la multiplicité de leurs niveaux.

Le plus oriental, jalonné par le chemin de la Carrière, se raccorde mal aux deux talus rocheux de la facade montagneuse. Ceux-ci, tranchant Crétacé inférieur et brèches bégudiennes renversés à 67 Gr, s'articulent en cet endroit : l'occidental s'incline de 35 Gr jusqu'à 610 m; l'oriental dont la pente est très faible se déploie vers 750 m. Par-delà un cône jonché de blocs de calcaires et de brèches bégudiennes, un glacis remarquablement continu s'étire vers le Sud-Ouest jusqu'au Bayon, brisé en sections par des ruptures de pentes accusées. La première, à 550 m, horizontale sur 150m, s'incline ensuite de 5 Gr; d'énormes blocs éboulés de calcaires et de brèches bégudiennes recouvrent des brèches quaternaires et des grèzes périglaciaires subhorizontales reposant sur des brèches thanétiennes verticales et tronquées. Brèches quaternaires et grèzes périglaciaires, au sein desquelles s'observent plusieurs niveaux de typiques encroûtements, cuirassent ce haut glacis sur 4 à 5 m d'épaisseur. L'énormité du calibre des blocs éboulés, intercalés ou non dans les brèches (4 m × 3,50 × 2) sur un glacis d'abord subhorizontal et à 200 m de la falaise bégudienne, laisse perplexe. Un talus raide de 14 Gr sur 120 m avec pavage hétérogène et hétérométrique conduit à un deuxième glacis (515 m) descendant de 5 Gr où apparaît un encroûtement. A 480 m, par un talus de 7 Gr, concave, on atteint un troisième glacis, long, large et plat à 470 m, incliné vers le Sud-Ouest de 4 Gr et recouvert d'un pavage hétérométrique. Au-delà de la route, si vers le Sud-Ouest se déploie un bas glacis alluvial, vers le Sud-Est un glacis d'érosion en roches calcaires, à 467 m, domine un replat, à 454 m, qui tombe à 441 m sur la basse plaine du Bayon entaillée de 3 m.

A l'Ouest, séparé du précédent par une vallée oblique, large et profonde, où s'emboîtent deux niveaux, un deuxième glacis très disséqué se réduit à deux hautes buttes. Il naît à 534 m au niveau des brèches thanétiennes par un talus d'érosion parsemé de blocs calcaires et bréchiques : un haut glacis à 520 m lui succède, cuirassé sur 3 à 5 m de brèches quaternaires et de grèzes périglaciaires; horizontal, il présente à 250 m de la façade un bloc de calcaire (8 m × 7 × 6) et un bloc de brèches quaternaires de même calibre. Or, vers le Nord, par-delà une dépression entre brèches thanétiennes et façade, les talus rocheux de la Montagne sont suspendus trop haut à l'Est et descendent trop bas à l'Ouest pour se raccorder au glacis. Vers le Sud, la coupure oblique d'un torrent isole une deuxième butte à 473 m dont le sommet plat s'incline de 4 Gr. vers le Sud-Sud-Ouest. Ici, un glacis alluvial de 3 m d'épaisseur avec litage net et alternance d'éléments fins, grossiers, hétérométriques, avec encroûtement à la base, repose sur une masse de brèches.

Plus à l'Ouest, dans une région déprimée, un faux glacis descend de la façade montagneuse par une pente de 23 Gr. En réalité c'est un cône de blocs énormes de calcaires et de brèches qui submergèrent barres daniennes et crêtes thanétiennes (480 m). Il se termine au Sud, à 470 m, par un talus de 13 m où forment ressauts des bancs de brèches quaternaires et de grèzes périglaciaires; parmi celles-ci s'intercalent encroûtements et minces croûtes (au sens de J. H. Durand). Or ce cône est situé là où le talus de la façade est le plus bas, où l'ensellement des brèches thanétiennes est le plus accusé, où un décrochement coupe les barres daniennes.

Un troisième glacis, jalonné par le Tracé Noir, à une altitude franchement plus basse, prend naissance en contrebas des brèches thanétiennes après un cône d'éboulis jonché de blocs et de pierrailles (19 Gr). D'abord étroit, de pente très faible (4 Gr), couvert d'une pellicule de pierrailles, surmonté d'un chicot (7 m × 5 × 3) de brèches, sa pente s'accroît au bout de 60 m (5,5 Gr); alors il se dilate jusqu'à 200 m, présentant un pavage hétérométrique de moins de 25 cm. Mais à l'aval, à 456 m, il se termine par un talus de 10 m où apparaissent à la base des éléments très fins.

A l'Ouest encore, un quatrième glacis, semblable au précédent par ses origines et ses aspects, offre cependant un profil différent : un cône de 15 Gr, un glacis amont à 473 m s'abaissant de 8 Gr, un talus de 14 Gr, un second glacis à 455 m tombant à 449 m sur un bas glacis alluvial à 440 m qu'entaillent de très récents ravins creusés de plus de 3 m.

Enfin, tout à l'Ouest, le plus élevé de tous, à 566 m, dominant la vallée de Saint-Antonin, un nouveau glacis, remarquablement plat, ne se raccorde pas au talus rocheux de la façade qui est suspendu au-dessus d'une dépression aux maigres et récents éboulis. Il s'accroche, à 585 m, à la crête de calcaires, poudingues et brèches thanétiens, verticaux et tronqués : au centre de cette crête des stries de frottement horizontales s'orientent vers

le Sud, à l'Est se rencontrent des plaques de brèches récentes horizontales. De là vers le Sud, se déploie sur 200 m de large et 660 m de long un glacis très plat : 579 m à son début, 566 m en son centre, 571 m au pied des Ruines, 580 m à son extrémité. Là s'accumulent sur des dizaines de mètres d'épaisseur des masses calcaires broyées provenant d'écroulements et d'éboulements gigantesques; des monceaux de brèches renferment jusqu'à l'extrémité du glacis d'énormes blocs (10 m × 7 × 4 au Sud-Ouest; 4 m × 2 × 1,2 au Sud-Est); par place s'observent des grèzes périglaciaires. La base de cette couverture est à 533 m au Nord-Ouest, à 523 m à l'Ouest, à 527 m au Sud-Ouest. Sur son flanc oriental cette couverture présente des coulées de brèches que soulignent des lits de matériaux plus fins et jaunâtres. Or à l'extrémité méridionale ces couches montent vers le Sud de 25 Gr, puis de 20 Gr, enfin de 2 Gr et de 2,5 Gr au centre; par contre au Nord elles se redressent vers la crête thanétienne. La présence de blocs aussi énormes à 1200 m de la façade, leur accumulation considérable, l'apparition de grèzes périglaciaires, la subhorizontalité de la surface du glacis, l'invraisemblance d'un glissement sur une surface d'érosion tronquant une alternance de brèches, de calcaires et d'argiles fortement redressés, l'inflexion synclinale de cette couverture, la présence d'un talus suspendu sur la façade montagneuse, dénoncent un rejeu quaternaire de la chaîne. La subhorizontalité des parties amont des hauts glacis orientaux, où gisent d'énormes blocs fort loin de la falaise montre que ce rejeu a été général bien qu'inégal.

Une série d'autres observations corrobore et précise ces faits. Dans la zone de contact entre la surface miocène et la chaîne, aux Costes Chaudes, des scarplets brisent un long versant. Des plans de failles, si frais que le miroir en est visible, avec cannelures, stries, mylonites, se disposent en coulisses sur le talus rocheux et le long de la façade méridionale; étant donnée leur localisation ils ne peuvent être ni exhumés, ni révélés. D'autres se voient le long des crêtes thanétiennes décrochées, au contact des calcaires et des brèches. On observe également, à quelques kilomètres de là, dans le Bassin d'Aix, la présence du Tortonien gauchi, dénivelé et même redressé à la verticale. Une étude précise faite par ailleurs démontre que le rejeu fut très inégal le long de la chaîne et qu'il s'est opéré par blocs à une époque suffisamment ancienne pour que les glacis les plus récents ne soient pas dérangés. La chaîne se serait exhaussée inégalement par le jeu ou le rejeu de failles coulissées; la dépression prémontagneuse se serait affaissée; les crêtes thanétiennes se seraient relevées en horst, inégalement aussi. Les glacis les plus anciens auraient basculé vers le Nord et se seraient gondolés tandis que tout l'ensemble se serait exhaussé depuis la fin du Miocène. Même si des brèches sont plus ancienne, qu'on ne le pense un rejeu plioquaternaire de la Sainte-Victoire paraît devoir être admis.

(*) Séance du 8 juin 1960.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Nouveau principe de mesure de l'absorption ionosphérique.* Note de M. **Étienne Vassy**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On mesure le champ de l'émetteur d'un satellite artificiel à l'aide d'une antenne réceptrice aussi omnidirectionnelle que possible. On a établi les formules qui permettent d'obtenir le coefficient d'absorption moyen de la région de l'ionosphère située au-dessous du satellite. Avantages de la méthode proposée.

Pour déterminer l'absorption des ondes radioélectriques par l'ionosphère, nous proposons d'utiliser l'onde porteuse des signaux émis par les satellites artificiels. Pour cela il faut enregistrer au cours d'un passage l'amplitude du champ de l'émetteur, à l'aide d'un montage classique, mais avec une antenne réceptrice aussi omnidirectionnelle que possible (antenne verticale $\lambda/4$ par exemple).

Si E_0 est la valeur du champ de l'émetteur du satellite situé à la distance d du récepteur terrestre et ayant traversé une épaisseur y d'ionosphère dont le coefficient d'absorption moyen est k, la valeur du champ E mesurée au récepteur sera donnée par

$$E = \frac{E_0}{d} e^{-ky}.$$

On calcule d à partir de la position du satellite donnée par les divers centres spécialisés dans la détermination des orbites et y en tenant compte aussi de la hauteur de la base de l'ionosphère donnée par les ionogrammes.

Pour cela nous avons envisagé plusieurs cas, en partant d'approximations assez grossières pour aboutir au cas le plus proche de la réalité. Ainsi nous avons supposé d'abord que la trajectoire du satellite est dans un plan vertical passant par le récepteur. En supposant la Terre plane, le problème est simple, un peu plus compliqué avec la Terre sphérique. Mais nous avons traité aussi le cas où l'orbite est une ellipse quelconque. Utilisant les coordonnées géographiques (latitude et longitude) du récepteur et du satellite, on arrive à des formules trop longues pour être reproduites dans ce Recueil, mais d'un emploi néanmoins assez commode.

Si, théoriquement, pour éliminer E_0 il suffit d'une mesure pour deux positions du satellite au cours de la même rotation, il est nécessaire d'effectuer un enregistrement pour éliminer l'effet de la rotation des antennes du satellite. De plus, lorsque le satellite est suffisamment bas sur l'horizon, la réfraction intervient; l'emploi de la méthode n'est commode que pour un intervalle relativement grand de distances zénithales.

L'ellipticité de l'orbite permet d'atteindre la variation de l'absorption avec l'altitude, de même que l'abaissement progressif de l'altitude moyenne du satellite.

Les quelques essais effectués à notre station du Val Joyeux sur la fréquence de 20 Mc/s avec 1958 δ_2, aujourd'hui disparu et avec 1960 ε_1 sont très encourageants.

Cette méthode présente sur celles en usage jusqu'ici des avantages notables. En effet, avec la méthode classique à partir des échos successifs des ionogrammes, il n'est pas toujours facile de discriminer le coefficient d'absorption de l'ionosphère de son propre facteur de réflexion, ni non plus de celui du sol. Avec la méthode qui consiste à placer un émetteur à bord d'une fusée, on a une mesure à un seul instant, tandis qu'avec les satellites, on peut étudier la variation saisonnière et même avec la plupart, la variation diurne de l'absorption ionosphérique. Enfin, avec les satellites, on a l'avantage, sur l'utilisation des sources naturelles des radioastronomes et du riomètre comme procédé de mesure de l'absorption, d'avoir affaire à des fréquences pour lesquelles la connaissance de l'absorption présente un plus grand intérêt pratique.

AÉRONOMIE. — *Spectre de la luminescence nocturne dans la région de la raie* H_α. Note (*) de MM. **Maurice Dufay** et **Jean Dufay** (1), présentée par M. André Danjon.

Analyse détaillée de la bande de vibration rotation (6,1) de OH photographiée avec un spectrographe à réseau (48 Å/mm). Entre les raies de rotation P_1 (3) (6553,4 Å) et P_2 (4) (6569,0 Å), la raie H_α de l'hydrogène (6562,8 Å) apparaît sur plusieurs clichés avec une intensité variable.

1. En dehors du doublet du sodium et des deux raies rouges ^3P-^1D de l'oxygène, toutes les radiations présentes en permanence dans le spectre du ciel nocturne, entre 5 800 et 5 900 Å, appartiennent aux bandes de vibration-rotation de la molécule OH, découvertes par A. B. Meinel dans le proche infrarouge (2). Le fait a été établi par nos observations, faites en 1949 en collaboration avec J. Cabannes (3) et, indépendamment, par l'étude d'anciens spectrogrammes de H. W. Babcock, effectuée par Meinel (4). Il a été confirmé par toutes les observations ultérieures, réalisées avec de plus grandes dispersions (5).

L'analyse la plus précise des bandes (7,1), (8,2), (9,3) et (5,0) a été publiée récemment par D. E. Blackwell, M. F. Ingham et H. N. Rundle (6), qui utilisent un spectrographe à réseau donnant, dans le premier ordre, une dispersion de 78 Å/mm. Avec une fente dont l'image a pour largeur, sur le film, 62 μ (correspondant à 4,8 Å), le dédoublement de spin (niveau $^2\Pi$) apparaît nettement dans les branches P.

λ mesurés.	λ calculés.		λ mesurés.	λ calculés.	
6 463,6	6 463,5	$R_1(3)$	6 543,7	6 544,1	$P_2(3)$
6 465,7	6 466,0	$R_1(2)$	6 553,4	6 553,6	$P_1(3)$
6 470,8	6 471,0	$R_1(1)$			
	6 497,6	$Q_2(1)$	6 569,0	6 568,8	$P_2(4)$
6 498,4	6 498,8	$Q_1(1)$	6 577,0	6 577,4	$P_1(4)$
6 505,1	6 505,1	$Q_1(2)$			
6 513,9	6 514,1	$Q_1(3)$	6 596,3	6 596,9	$P_2(5)$
			6 604,4	6 604,1	$P_1(5)$
6 522,4	6 522,5	$P_2(2)$			
6 533,2	6 533,2	$P_1(2)$	6 627,5	6 627,8	$P_2(6)$
			6 634,2	6 634,3	$P_1(6)$

2. Nous avons repris cette étude avec une résolution accrue. Le nouveau spectrographe à réseau que l'un de nous (M. D.) a fait construire dans ce but comprend une lentille collimatrice et un objectif constitué par un miroir sphérique de 10 cm de longueur focale, ouvert à F/1, dont les aberrations sont corrigées par un système de deux lentilles sphériques. Sous l'incidence normale le réseau concentre la lumière dans le premier ordre autour de 16 000 Å. Nous l'utilisons dans le deuxième ordre pour le rouge et le proche infrarouge (48 Å/mm), dans le troisième ordre pour

le vert et le bleu (32 Å/mm), dans le quatrième ordre pour le violet (24 Å/mm).

Sept spectrogrammes, couvrant la région 5 800-6 900 Å, ont été obtenus à l'Observatoire de Haute-Provence, de septembre 1959 à avril 1960,

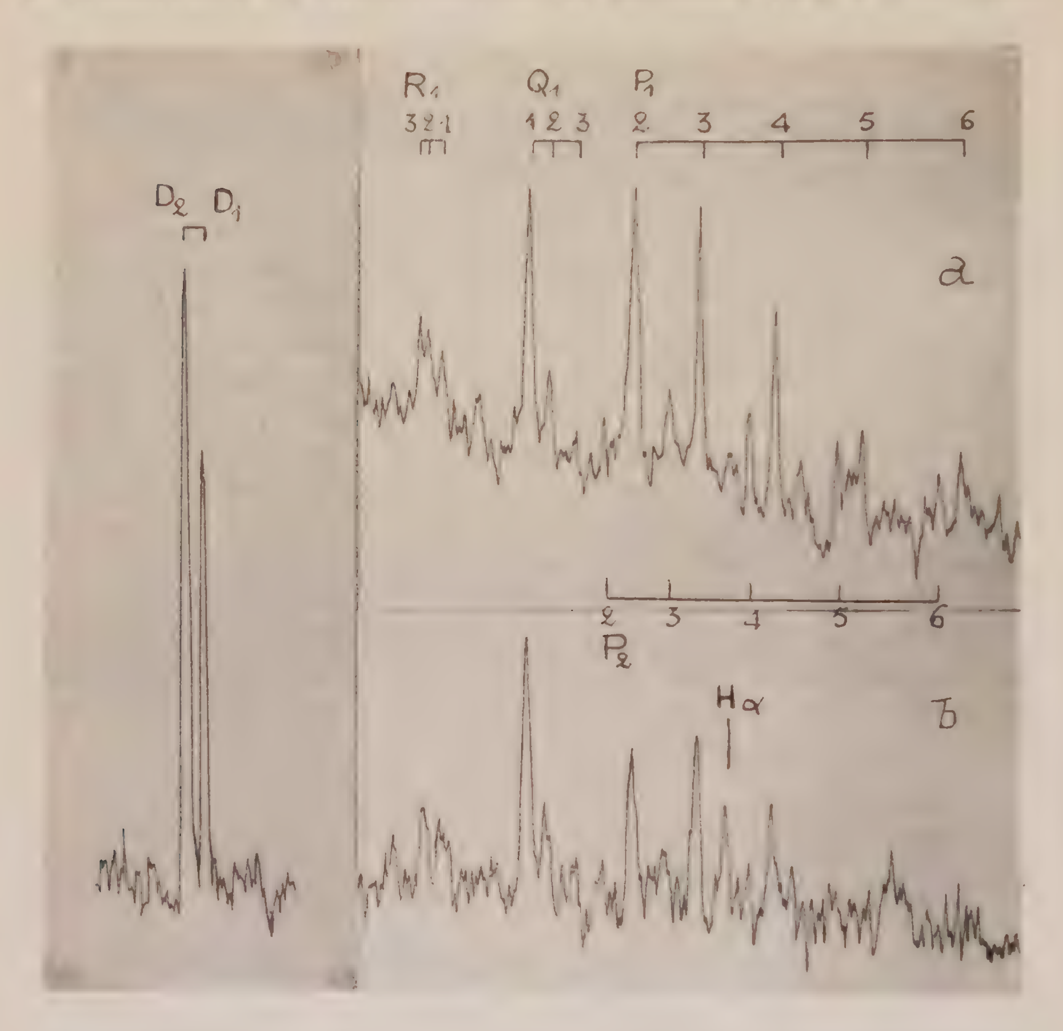


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Les raies D du sodium dans la luminescence nocturne (décembre 1959, pose 32 h).

Fig. 2. — Région 6450-6650 Å; bande (6,1) de OH.
a, décembre 1959 (32 h), présence de H_α douteuse;
b, avril 1960 (35 h), H_α bien visible.

avec des poses de 15 à 40 h, en visant vers l'Ouest, à 15° de l'horizon. La largeur de la fente projetée sur le film est 30 μ (correspondant à 1,4 Å). Dans ces conditions les raies D_1 et D_2 de la luminescence nocturne sont complètement séparées (*fig.* 1).

L'analyse des bandes (7,1), (8,2), (9,3) et (5,0) sera publiée ailleurs. Nous donnons seulement ici celle de la bande (6,1), qui n'a pas été observée

par Blackwell, Ingham et Rundle. Les branches R et Q montrent nettement trois composantes et le dédoublement de la branche P est naturellement très apparent (*fig.* 2). Le tableau ci-après montre qu'à la précision des mesures (de l'ordre de 0,2 à 0,3 Å), les longueurs d'onde observées coïncident bien avec les valeurs calculées récemment par K. H. Richardson et H. Gush [7].

Par contre, dans le cas de la bande (9,3), à partir des raies P (6) où l'écart atteint déjà 2 Å, nos longueurs d'onde, comme celles de Blackwell et ses collaborateurs, sont un peu plus grandes que les valeurs calculées.

3. Sur un seul de nos clichés à faible dispersion de 1949 (386 Å/mm) la raie H_α apparaissait avec une assez grande intensité [3]. V. S. Prokudina l'observe régulièrement depuis 1958 à Zvenigorod, près de Moscou, en l'absence de toute perturbation magnétique [8]. Il s'agit d'une raie fine, dont l'aspect diffère totalement de celui de la raie très élargie visible au début des aurores.

La raie fine est bien marquée sur trois de nos clichés récents : ceux de septembre 1959 (15 h), février-mars 1960 (37 h) et avril 1960 (35 h) [9]. Son intensité y est supérieure à celle de la raie P_2 (4), dont elle est largement séparée (*fig.* 2 *b*). La présence de la raie est au moins douteuse sur les quatre autres spectrogrammes, notamment celui de décembre 1959 (32 h), qui est le plus dense de tous (*fig.* 2 *a*). L'intensité de H_α est donc très variable.

On sait que la raie L_α (1215 Å) est décelée à haute altitude dans la luminescence nocturne, à bord des fusées [10]. Les discussions de I. S. Shklovsky [8] et de J. C. Brandt et J. W. Chamberlain [11] conduisent à penser qu'elle est émise par les atomes d'hydrogène de l'espace interplanétaire, absorbant puis réemettant la raie L_α solaire. S'il en est ainsi la raie H_α peut être émise par les mêmes atomes d'hydrogène, après absorption de la raie L_β. Les variations de la raie H_α, observées au sol, pourraient alors être liées à celles des raies de Lyman solaires.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) Avec la collaboration technique de M. Claude Joly.

(2) *Publ. Astron. Soc. Pac.*, 60, 1948, p. 373; *Astrophys. J.*, 111, 1950, p. 207; 112, 1950, p. 555.

(3) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1233.

(4) *Astrophys. J.*, 111, 1950, p. 433.

(5) Gartlein, *Trans. Amer. Geophys. Union*, n° 1, 1950, p. 7; Small et Petrie, *University of Saskatchevan, Scientific Report*, n° AF 19, 1952; Chamberlain et Oliver, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 1118.

(6) *Astrophys. J.*, 131, 1960, p. 15.

(7) *Frequencies of OH bands*, University of Saskatchevan, 1960.

(8) I. S. Shklovsky, *Planetary and Space Science*, 1, 1959, p. 63.

(9) Une faible aurore rouge a été observée au cours de cette pose, le 24 avril.

(10) J. E. Kuperian, E. T. Byram, T. A. Chubble et H. Friedman, *Ann. Géophys.*, 14, 1958, p. 329.

(11) *Astrophys. J.*, 130, 1959, p. 670.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Solanacées. Développement de l'embryon chez le* Saracha Jaltomata *Schlecht.* Note (*) M. **Pierre Crété**, présentée par M. René Souèges.

L'embryogenèse du *Saracha Jaltomata* est irrégulière; toutes ses formes se rattachent au mégarchétype V dans la première période de la classification embryogénique, mais elles se répartissent dans quatre groupes différents. Les espèces des *Physalis*, genre proche des *Saracha*, présentent de semblables variations.

Les *Saracha* font partie, avec les *Physalis* et les *Solanum*, entre autres genres, de la tribu des Solanées et de la sous-tribu des Solaninées [1]. C'est des *Physalis* qu'ils se rapprochent le plus, tant par l'accrescence de leur calice, que par l'anatomie de leur tégument séminal [2].

Létude embryogénique du *Saracha Jaltomata* Schlecht. vient de nous donner une preuve nouvelle de cette affinité.

Un nombre assez élevé des formes embryonnaires observées se rattache au type embryonomique de l'*Hyoscyamus niger* L., caractérisé par la production d'une tétrade en C_2, la disposition, en deux étages, des quadrants et la formation, par cloisonnement vertical des quadrants, de deux étages d'octants. Ce qui est propre aux *Saracha*, c'est que, déjà dans le proembryon bicellulaire, les divisions en *ca* et *cb*, ne sont apparemment, jamais simultanées (*fig.* 2 et 3). Il en va de même pour la production des octants à partir des quadrants (*fig.* 5, 7, 8, 9 et 12). Sauf exception, c'est en *cd* que les divisions sont le plus hâtives. Parmi les formes plus âgées, les proembryons figurés en 17, 21, 24 (et peut-être en 23) peuvent également être rapportées au type de l'*Hyoscyamus*. Dans tous les cas, les quatre cellules intérieures circumaxiales situées au niveau des octants inférieurs, après séparation du dermatogène, prennent une paroi transversale (*fig.* 21), ou bien des cloisons qui peuvent être obliques (*fig.* 23), conduisant à la difféciation des initiales du plérone et du périblème radiculaires. La cellule supérieure du suspenseur *sensu lato* donne le primordium de la coiffe. Cette cellule peut être, comme chez l'*Hyoscyamus*, la cellule *d*, fille supérieure de *m* (*fig.* 21), ou, directement, l'élément *m* (*fig.* 7, 9, 12).

A côté des formes se rapportant au type de l'*Hyoscyamus*, il en est d'autres qui se rattachent à des types embryonomiques, caractérisés, à la troisième génération, par une répartition différente des quadrants en étages. Les quadrants sont ou ont été très vraisemblablement juxtaposés en *cc* et superposés en *cd* pour les proembryons figurés en 10, 13, 14, 15, 19 et 26; superposés en *cc* et juxtaposés en *cd* pour les proembryons des figures 16, 18, 25; disposés en file pour les proembryons des figures 6 et peut-être, 16.

Dans l'interprétation des formes âgées que nous admettons par analogie avec ce qui se passe chez les *Physalis* et les *Nicandra*, il faut tenir compte

d'une cause d'erreur; les quadrants, juxtaposés en *cc*, peuvent se diviser tout d'abord par des cloisons transversales, ce qui peut faire croire, quand les nouveaux étages ont encore peu de cellules, qu'ils proviennent de quadrants primitivement superposés. Nous avons ainsi deux interprétations possibles pour l'origine de la partie cotylée en 16, 18 et 20 par exemple.

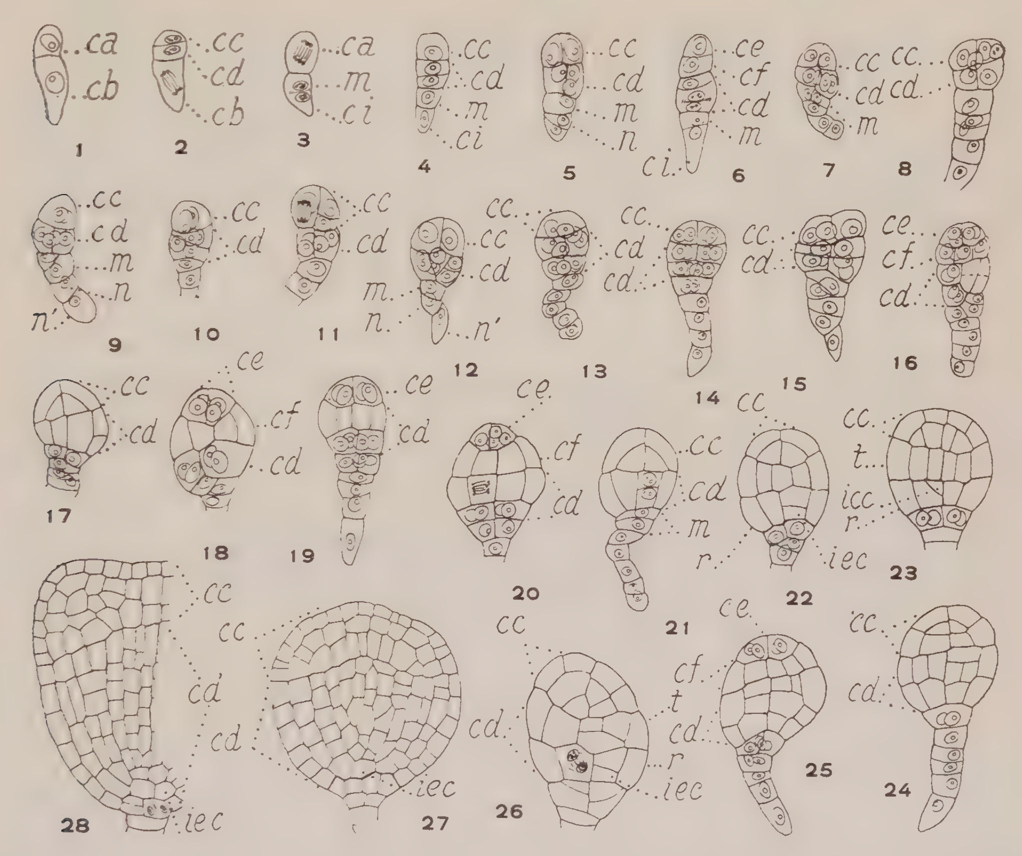


Fig. 1 à 28. — *Saracha Jaltomata* Schlecht. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *cc*, cellule-fille supérieure et *cd*, cellule-fille inférieure de la cellule apicale ou étage leur correspondant; *ce*, cellule-fille de *cc*, donnant l'épicotyle; *cf*, cellule-fille de *cc*, donnant la partie cotylée *sensu stricto*; *t*, cellule ou assise de cellules provenant de *cd* et génératrice de la tige hypocotylée; *r*, cellule ou assise cellulaire provenant de *cd* et génératrice de la racine; *m*, cellule intermédiaire de la tétrade; *ci*, cellule inférieure de la tétrade; *icc*, initiale du cylindre central, et, *iec*, initiales de l'écorce au sommet radiculaire (G × 410, 320 en 27 et 28).

Les diverses formes proembryonnaires des *Saracha* ont cependant en commun beaucoup de caractères embryonomiques : la tétrade appartient toujours à la série C_2; des deux éléments issus de *ca*, l'un, *cc*, est à l'origine de la partie cotylée *sensu lato*, l'autre, *cd*, assure l'édification de la partie hypocotylée, aux dépens de laquelle se différencient les initiales de l'écorce et du plérome radiculaire; les éléments issus de *cb* produisent uniquement la coiffe et le suspenseur, cette particularité permettant de rattacher

toutes les formes embryonnaires au même mégarchétype V, dans la première période de la classification embryogénique de R. Souèges [3]. Toutefois ces formes trouvent place, selon la disposition des quadrants à la troisième génération, dans le 3e, le 4e, le 7e ou le 8e groupe du système.

Jusqu'ici, des types irréguliers ont été uniquement rencontrés chez des Solanacées à embryons courbes, telles que les *Nicandra* [4], les *Physalis* [5], le *Solanum sisymbrifolium* ou les *Datura* [6]. Ils se retrouvent, dans ce groupe, chez des espèces à formes régulières qui se rattachent toutes au type de l'*Hyoscyamus* (l'*Atropa* et de beaucoup de *Solanum* par exemple) [6]. Par contre, chez les Solanacées à embryon droit, seuls des types embryonomiques réguliers ont été jusqu'ici découverts [7] et [8]. Ces contradictions sont en faveur de recherches nouvelles qui permettront d'établir avec suffisamment de précision les limites des variations dans le développement de l'embryon chez les Solanacées.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) ENGLER et PRANTL, *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, 4, 3 Abt *b*, 1895, p. 4.

(2) R. SOUÈGES, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 9e série, 6, 1907, p. 1.

(3) R. SOUÈGES, *Embryogénie et Classification*, 3e fasc., partie spéciale : 1re *période du système*, Paris, 1948.

(4) P. CRÉTÉ, *Phytomorphology*, 9, 1959, p. 163.

(5) P. CRÉTÉ, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 552.

(6) R. SOUÈGES, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 69, 1922, p. 163, 236, 352 et 555.

(7) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 1125.

(8) R. SOUÈGES, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 83, 1936, p. 570.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Graines et embryons dormants d'*Evonymus europæus : *différentes modalités dans l'éveil de leur dormance par l'acide gibbérellique.* Note (*) de Mlles Camille Bulard et Jeannine Monin, transmise par M. Henri Gaussen.

Nous avons précédemment décrit ([1]) les modalités de croissance que présentent sous l'influence de 1 mg/l d'acide gibbérellique (AG) des embryons dormants d'*Evonymus europæus.*

Nous comparerons ici le comportement de ces embryons isolés avec celui d'embryons encore entourés de l'albumen (graines simplement dégagées des téguments) ([2]), les uns et les autres étant cultivés en présence de différentes concentrations d'AG ([3]).

L'origine des graines employées, la composition du milieu de base, et les conditions expérimentales sont celles déjà décrites ([1]). Les concentrations d'AG utilisées sont de 1, 10 et 100 mg/l. Pour les embryons isolés, les trois modalités de culture (*a*, *b*, *c* des figures 1 et 2) dont nous avons vu l'intérêt dans la précédente Note, sont à nouveau réalisées. Pour les « graines », les changements de position par rapport au milieu nutritif n'ont pas amené de variations dans la croissance. Les données numériques, relatives à chaque embryon et relevées après un mois de culture, se trouvent réunies dans les figures 1 et 2 où pour chaque graphique sont portés en ordonnées la longueur finale de l'hypocotyle (*fig.* 1) ou celle de la racine (*fig.* 2), et en abscisse le nombre d'individus classés par ordre de dimensions décroissantes de gauche à droite. La longueur primitive est de 2 mm pour l'hypocotyle et de 1 mm pour la racine.

Sur milieu témoin (T), les « graines » ne manifestent aucune germination et les *embryons isolés* ne montrent qu'exceptionnellement un faible allongement de l'hypocotyle ou de la racine.

L'addition d'AG permet toujours quelque croissance supplémentaire (au moins pour l'hypocotyle), *mais ses effets sont plus ou moins intenses et l'on peut voir s'établir une amélioration progressive dans l'éveil de la dormance lorsqu'on observe successivement, pour chaque concentration d'AG, les résultats obtenus avec les séries de cultures suivantes :* « graines », embryons isolés en position *a*, *b*, et enfin *c*.

Avec les *« graines »*, même la dose de 100 mg/l n'assure qu'une croissance très faible de l'hypocotyle (*fig.* 1), croissance d'ailleurs limitée à un petit nombre d'individus. Avec les *embryons isolés de la série a*, des résultats similaires sont déjà obtenus avec des concentrations 10 et même 100 fois plus faibles. Enfin, cette croissance de l'hypocotyle est très inférieure à celle obtenue dans la *série b*, et à plus forte raison dans la *série c* déjà avec 1 mg/l d'AG.

La même progression est valable pour les racines (*fig.* 2), mais l'efficacité d'AG ne commence à se manifester que pour des embryons de la *série b* et l'on voit s'établir là un parallélisme intéressant entre les doses de plus en plus élevées d'AG d'une part, le nombre de racines en croissance et leur longueur finale d'autre part. Avec la *série c*, les effets d'AG sont nettement plus prononcés et la concentration de 1 mg/l est beaucoup plus efficace que ne l'était dans la série *b* celle de 100 mg/l.

Si, comme ces résultats le suggèrent, nous admettons que, dans ces

éveils de dormance, le rôle d'AG est celui d'un « inhibiteur d'inhibiteurs », selon l'expression formulée par Brian [7]; dans d'autres circonstances, il est logique de concevoir que la croissance obtenue sous l'influence d'une

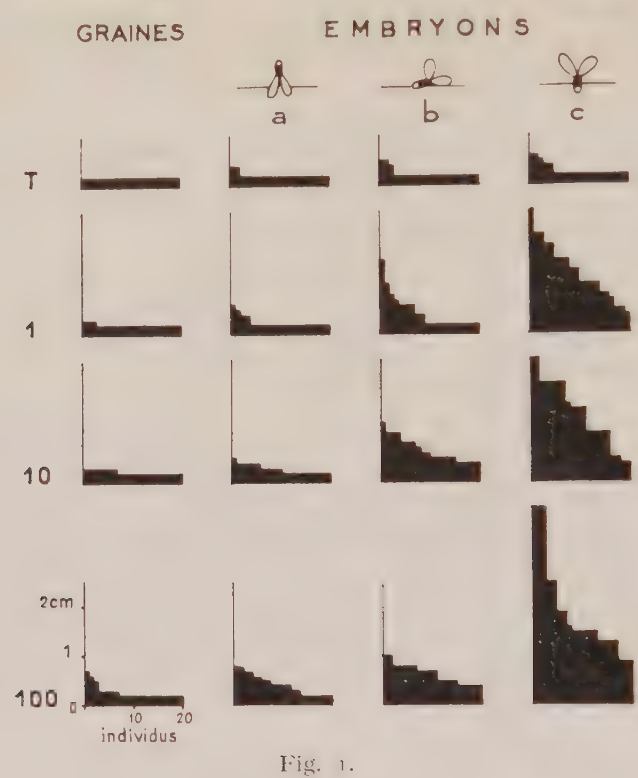


Fig. 1.

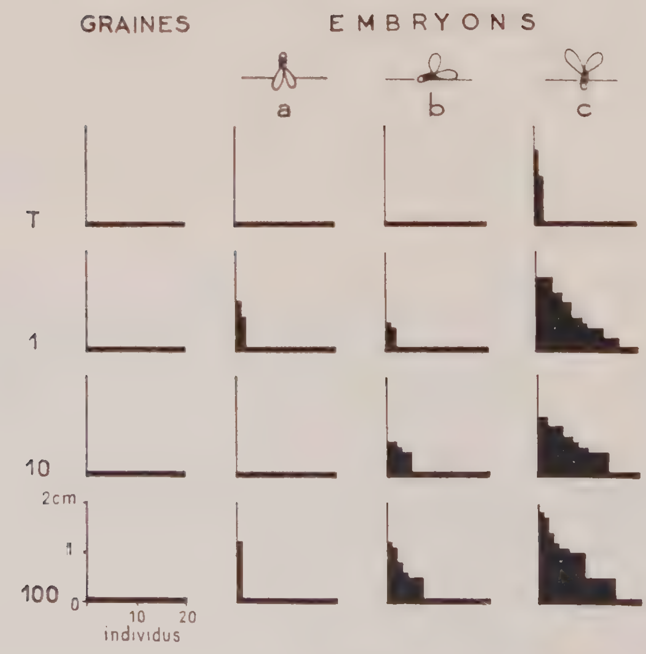


Fig. 2.

concentration déterminée d'AG soit plus ou moins importante selon les quantités de substances inhibitrices auxquelles AG doit s'opposer.

Puisque l'efficacité d'AG diminue lorsqu'on passe des séries d'embryons *c* à *b* puis *a*, il semble bien qu'à l'imbibition cotylédonaire soit lié un accroissement des quantités d'inhibiteurs libérés, accroissement qui deviendrait plus important avec l'augmentation de cette surface d'imbibition (un cotylédon, deux cotylédons).

Par ailleurs, la chute de croissance amenée par la présence de l'albumen autour de l'embryon conduit à admettre que lorsqu'il s'agit de « graines », les quantités d'inhibiteurs auxquelles AG doit s'opposer sont plus élevées encore que dans le cas des embryons isolés, même cultivés selon la modalité *a*.

L'albumen peut certes être la source de cette libération supplémentaire d'inhibiteurs, mais il peut aussi ne jouer là qu'un rôle indirect assurant à l'embryon l'imbibition uniforme de toute sa surface, condition éminemment favorable à l'élévation du taux d'inhibiteurs.

Il semble bien, en effet, que l'interprétation émise précédemment à propos des cotylédons puisse être généralisée à l'ensemble de l'embryon, et que l'importance de la surface d'imbibition décide, en partie ou en totalité, de l'intensité de la dormance. Les *embryons intacts* nous l'ont déjà montré : c'est en effet lorsque la pointe radiculaire est seule immergée que la dormance est la plus facile à éliminer, et celle-ci devient de plus en plus accentuée avec l'imbibition de surfaces cotylédonaires de plus en plus importantes. Nous l'avons vérifié par ailleurs pour des *embryons amputés des cotylédons*, et nous avons pu constater que là encore, pour une concentration déterminée d'AG, la croissance obtenue était de plus en plus faible au fur et à mesure qu'augmentait la surface de contact avec le milieu de culture.

Nous nous proposons, par des recherches biochimiques qui peuvent être maintenant efficacement entreprises, de préciser les conditions d'apparition des substances inhibitrices impliquées dans cette dormance des graines d'*Evonymus europæus*.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) C. Bulard et J. Monin, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2922.

(2) C'est ce que nous appellerons « graines ».

(3) Les Établissements Lilly et Co, Indianapolis, nous ont offert l'acide gibbérellique.

(4) P. W. Brian, *Symposia of the Soc. for Exp. Biol.*, 11, Cambridge, 1957.

CYTOLOGIE. — *La régulation chromosomique chez* Trhypochthonius tectorum (*Berlese*) *espèce parthénogénétique d'Oribate (Acarien) : un nouvel exemple de mixocinèse.* Note (*) de M. **Georges Taberly**, transmise par M. Albert Vandel.

Dans une Note précédente ([1]), j'ai décrit les modalités cytologiques de la parthénogenèse chez l'Oribate *Platynothrus peltifer* (Koch).

En ce qui concerne *Trhypochthonius tectorum* (Berlese) j'ai démontré ([2]), grâce à des élevages, l'existence chez cette espèce d'une reproduction parthénogénétique de type thélytoque. L'étude cytologique de cette parthénogenèse a présenté les mêmes difficultés que celles que j'ai signalées à propos de *Platynothrus peltifer*, en particulier la nécessité d'examiner un très grand nombre d'individus pour obtenir la série des figures nécessaires à la compréhension du mécanisme. Ici encore, c'est chez l'adulte que se déroulent, non seulement les divisions de maturation, mais également les divisions de segmentation aboutissant à la formation d'une prélarve qui se trouve être renfermée dans l'œuf pondu, ainsi que je l'ai déjà signalé dans un travail antérieur ([3]). Aucune indication précise ne permet de déceler le moment où s'effectue la maturation de l'oocyte.

Les processus cytologiques sont par ailleurs identiques dans l'une et l'autre espèce. Après une première division de maturation très fugace, effectuée à la périphérie de l'oocyte et ne comportant, à la métaphase, que le nombre haploïde ($n = 9$) de bivalents, il y a retour, au centre de l'oocyte, d'un lot haploïde de chromosomes. Ces derniers se disposent rapidement en une couronne très régulière dont les éléments ont, en vue polaire, une forme de diplocoques. Cette figure correspond à la métaphase de la deuxième division de maturation. A l'anaphase, on observe deux couronnes de neuf chromosomes. La phase suivante montre le rétablissement du nombre diploïde : 18 chromosomes punctiformes s'ordonnent, au centre de l'ovule, en deux cercles approximativement concentriques. J'ai interprété cette figure, qui constitue la métaphase de la première division de segmentation, comme le résultat du rapprochement des deux lots anaphasiques précédents; la duplication chromosomique se trouve donc, en somme, réalisée par la fusion du deuxième globule polaire avec le pronucleus.

L'originalité de ce mode de régulation réside essentiellement dans le fait que la deuxième division de maturation s'effectue, non à la périphérie, mais au cœur même de l'oocyte, mimant ainsi une première division de segmentation. J'ai créé ([1]), pour cette division si particulière, le terme de *mixocinèse* car, à ma connaissance, aucune figure semblable ne paraît avoir été décrite dans les cas de parthénogenèse cytologiquement étudiés. Cette particularité que j'ai rencontrée dans les deux espèces d'Oribates

examinés est peut-être commune aux autres espèces parthénogénétiques du groupe, et caractéristique de ce dernier; c'est ainsi que les quelques figures que j'ai obtenues, relatives à *Nothrus palustris* Koch, m'autorisent à penser qu'il en est probablement de même chez cette troisième espèce.

Par ailleurs, le mécanisme même de la régulation chromosomique, par fusion des deux plaques anaphasiques issues de l'une des divisions de maturation, est un phénomène qui a été rarement mentionné.

Le rétablissement du nombre diploïde par fusion des plaques anaphasiques de la première cinèse maturative est connu, avec des modalités diverses, en particulier chez l'Hyménoptère *Nemeritis canescens*, et chez quelques espèces de Lépidoptères Psychides.

Par contre, le même processus intervenant à la deuxième division de maturation, paraît n'avoir été signalé jusqu'ici que chez un Isopode terrestre : *Nagara modesta* étudié par Hill ([4]). Le déroulement de la méiose n'est pas pour autant identique à celui qui s'observe chez *Platynothrus peltifer* et *Trhypochthonius tectorum*. D'après Hill, en effet, la première mitose de maturation est, dans ce cas, équationnelle et la seconde réductionnelle.

Dans l'état actuel de nos connaissances, la cytologie de la parthénogenèse des Oribates présente, à plusieurs titres, des caractères singuliers.

(*) Séance du 13 juin 1960.
([1]) G. Taberly, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1655.
([2]) G. Taberly, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1226.
([3]) G. Taberly, *Bull. Soc. Zool.*, 77, nos 5-6, 1952, p. 330-341.
([4]) R. Hill, *Chromosoma*, 3, 1948, p. 232-256.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CYTOCHIMIE. — *Les polysaccharides chez les Flagellés symbiotiques des Termites.* Note (*) de Mme **Andrée Lavette**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Ayant entrepris l'étude cytochimique des Flagellés symbiotiques des Termites, nous avons recherché les polysaccharides et leur localisation. Nous avons appliqué les méthodes de mise en évidence des polysaccharides macromoléculaires par le mélange de Lugol, le carmin de Best et les réactions à l'acide periodique Schiff Hotchkiss-Mac Manus selon Lillie. Toutes ces méthodes ont été appliquées à des frottis.

A. *Flagellés de* Calotermes flavicollis. — Chez *Joenia annectens* nous avons obtenu les résultats que voici :

1° Le Lugol en préparations extemporannées donne une coloration brun-acajou de l'axostyle qui est le seul à présenter une réaction positive.

Lorsque des frottis soumis à l'action de l'amylase — incubation à 37° en récipient fermé et humidifié — sont traités par le Lugol, la coloration brun-rouge des axostyles n'apparaît plus. La digestion enzymatique n'est pas d'emblée totale et certains individus présentent encore une coloration brun-acajou des axostyles alors que d'autres n'en montrent plus. Toutefois, pour des temps longs de digestion la réaction positive disparaît pour tous les axostyles. La localisation de la coloration dans l'axostyle indique que la digestion se fait à partir de la périphérie.

2° La coloration par le carmin de Best donne une réaction fortement positive au niveau de l'axostyle mais rien pour les autres organites.

Après digestion, il est impossible de reproduire la réaction positive au niveau de l'axostyle.

3° La réaction à l'acide periodique-Schiff d'Hotchkiss-Mac Manus selon le procédé de Lillie et Greco donne des résultats différents. On obtient encore une réaction positive au niveau de l'axostyle. Mais on a une réaction positive au niveau du parabasal, à l'exclusion des sphérules chromophobes de sécrétion qui sont négatives chez tous les individus observés. La substance chromophile et la substance chromophobe sont positives.

Après digestion, la réaction positive de l'axostyle a disparu mais celle du parabasal persiste. Cette réaction positive du parabasal n'était-elle pas due à l'action de l'acide periodique naissant de la technique de Mac Manus d'après Lillie ? N'y a t-il pas libération d'un polysaccharide après rupture d'une liaison d'un composé organique glucidique du parabasal ? Pour nous en assurer nous avons eu recours à un artifice.

Après avoir traité les frottis fixés et réhydratés par le mélange de periodate de sodium et d'acide nitrique, nous avons fait agir le carmin de Best. La coloration de l'axostyle est celle obtenue dans la méthode

classique de Best. Mais le parabasal ne prend aucune coloration. Ce n'est donc pas l'acide periodique naissant qui démasque un glucide.

4° Seul l'APS donne une coloration positive du parabasal en plus de celle de l'axostyle. Cette coloration apparaissant encore après l'action de l'amylase, nous avons résolu de pratiquer l'acétylation réversible.

La technique adoptée est le mode opératoire décrit par Gabe et Martoja-Pierson (1956) mais adaptée à des frottis qui tous sont traités pendant un même temps à l'étuve à 37° : A. dans de l'eau distillée; B. dans de la pyridine pure; C. dans le mélange de Mac Manus et Cason; D. dans le mélange du traitement C puis soumis à une saponification par KOH décinormale.

Ces frottis sont comparés aux frottis témoins E obtenus par l'APS classique.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Joenia annectens.	A.	B.	C.	D.	E (APS).	APS après digestion par l'amylase.
Axostyle........	—	—	—	—	+	—
Parabasal.......	fbl[1] +	fbl[1] +	—	+	+	+

Le composé organique qui au niveau de l'axostyle donne les réactions colorées que nous avons signalées possède une si grande solubilité que l'épreuve de l'acétylation réversible ne permet pas de conclusion valable dans ce cas; et nous devrons nous contenter des réactions au Lugol, au carmin de Best et de l'APS. C'est un polysaccharide très soluble, peu lié à l'organite et facilement mobilisable : le glycogène détecté par le Lugol et le carmin de Best. Pour le parabasal, au contraire, les résultats indiqués ci-dessus nous permettent d'affirmer qu'il s'agit d'un glucide autre que le glycogène, ou plutôt d'une glycoprotéine.

Ce résultat est d'autant plus important qu'une composante glycoprotéique des corps de Golgi chez les Mammifères a été mise en évidence par Isidore Gerch ([1]) dans les cellules intestinales du Lapin. Ceci constitue une preuve cytochimique de l'identité des corps de Golgi et des parabasaux des Protozoaires, identité démontrée par la microscopie électronique (Grassé, 1956).

B. *Flagellés de* Reticulitermes lucifugus. — Les techniques utilisées sont les mêmes que ci-dessus, et les résultats concordants.

Trichonympha agilis donne une réaction fortement positive pour les grains ciliaires et le parabasal, à l'exclusion des sphérules chromophobes de sécrétion.

Dinenympha gracilis et *Pyrsonympha vertens* montrent de petites masses sphériques, très positives, disséminées dans la totalité de l'animalcule. Le cytoplasme présente une coloration diffuse et intense. Les noyaux sont négatifs; le long axostyle de *Pyrsonympha* est négatif; les flagelles de *Dinenympha* sont négatifs.

Chez *Spirotrichonympha flagellata*, nous notons une coloration diffuse du cytoplasme avec quelques amas sphériques de réaction positive plus intense. Les flagelles et le noyau sont négatifs.

Ces réactions positives ne se produisent pas après le traitement par l'amylase.

L'épreuve de l'acétylation réversible chez ces symbiontes de *Reticulitermes lucifugus*, indique que les réactions positives des colorations utilisées sont dues à un glucide bien insolubilisé par la fixation. Ce glucide n'est soluble ni dans l'eau distillée ni dans la pyridine pure, quoique la coloration par l'APS après un séjour en étuve dans la pyridine pure soit moins massive qu'après un séjour dans l'eau distillée. Après le traitement au mélange de Mac Manus et Cason, l'APS ne donne plus aucune coloration, mais celle-ci reparaît lorsqu'une saponification par KOH décinormale a suivi le traitement par ce même mélange.

Trichonympha agilis.	A.	B.	C.	D.	E (APS).	APS après digestion par l'amylase.
Parabasal	—	+	—	+	+	—
Blépharoplastes	+	+	—	+	+	—
Dynenympha gracilis. *Pyrsonympha vertens.* *Spirotrichonympha flagellata.*						
Sphérules cytoplasmiques	+	—	—	—	+	—
Cytoplasme	+	—	—	—	+	—

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) Gerch, *Archives of Pathology*, 47, 1949, p. 99-109.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105 boulevard Raspail, Paris, 6e*).

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les échanges trophallactiques entre Termites sexués et larves de jeunes fondations de colonies et de sociétés plus âgées* (Calotermes flavicollis *Fabr.*). Note (*) de Mme **Jacqueline Alibert**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Cette étude a été faite sur de jeunes colonies fondées en 1958 et 1959. Les ailés recueillis à Banyuls-sur-Mer peu avant l'essaimage ont été introduits dans des tubes d'élevage et maintenus au laboratoire dans des conditions de température et d'humidité convenables [1]. Les fondations âgées de 6 mois comptaient déjà de trois à huit larves des stades 1, 2 et 3. Nous avons dénombré quinze à trente individus dans les fondations de 18 mois : de nombreuses larves âgées, quelques larves des stades 2 et 3, un ou deux petits soldats mais aucune nymphe.

Le phosphore 32 utilisé comme « traceur » sous forme d'une solution neutre isotonique de phosphate de sodium d'une activité spécifique de 2 mC/ml, nous permet de suivre sans les séparer avec certitude, les échanges de liquides salivaire et proctodéal. Nous n'avons en effet pas cherché à dissocier dans ce travail, la trophallaxie bucco-anale de la trophallaxie buccale; seule la rapidité ou la lenteur de la transmission du phosphore nous permet de supposer de quelle nature sont les liquides échangés. La technique expérimentale utilisée est celle décrite précédemment [2]. Quelques-unes des expériences effectuées se trouvent résumées dans les deux tableaux qui suivent.

1. *Le couple fondateur transmet-il des « aliments élaborés » à sa progéniture ?* — Les fondations âgées de 6 à 18 mois nous permettent d'observer dans tous les cas étudiés, une contamination importante des larves par les sexués. Les sexués des jeunes colonies « nourrissent » leurs larves d'une manière très fréquente et régulière. Celles-ci présentent une radioactivité forte dès les premières heures de l'expérience, ce qui nous incite à penser qu'il s'agit d'une absorption de liquide proctodéal pris par les larves à l'anus du couple royal. Ainsi, comme l'a déjà montré P.-P. Grassé, les Flagellés symbiotiques du couple fondateur se transmettent aux jeunes larves par l'intermédiaire de l'aliment proctodéal [3].

Dans quelle mesure la rapidité et l'importance des échanges « alimentaires » varient-elles avec l'âge des sexués, et le nombre d'individus peuplant la colonie. Les colonies plus âgées groupant 200 à 300 individus, nous montrent un ralentissement des échanges trophallactiques. 48 h de « contact » sont nécessaires pour que nous puissions mettre en évidence une contamination légère de quelques individus seulement. Est-ce dû à une trop grande dilution du phosphore qui se trouve disséminé dans une population nombreuse, nous plaçant ainsi au-dessous des limites de sensibilité du compteur de Geiger. Nous pensons qu'il s'agit à la fois d'un

ralentissement des échanges et d'une trop large répartition de l'isotope. En effet, des couples de sexués âgés sont mis en présence de groupes restreints de larves; quelques-unes d'entre elles sont très faiblement radioactives après 7 h d'expérience, et 30 h ne suffisent pas à contaminer la totalité du groupe.

TABLEAU I.

Échanges trophallactiques entre sexués radioactifs et larves.

N°	Nombre d'individus.	Nombre d'individus contaminés. 3-5 h.	7-8 h.	30-45 h.	91 h.
F[illegible]	5	1/5	2/5	1/5	–
F[illegible]	2	2/2	2/2	2/2	–
F[illegible]	2	2/2	–	2/2	–
F[illegible]	3	2/3	–	3/3	–
F[illegible]	12	5/12	5/12	7/12	6/12
F[illegible]	5	4/5	–	5/5	5/5
F[illegible]	21	16/21	–	19/21	19/21
F[illegible]	17	–	10/17	17/17	17/17
Colonies âgées :					
C[illegible]	130	0	0	5/130	8/130
C_{20}	200	0	0	4/200	6/200
Groupes restreints :					
C[illegible]	8 (210)	0	4/8	4/8	4/8
C_{28}	8 (248)	0	3/8	5/8	5/8

TABLEAU II.

Échanges entre larves radioactives et sexués.

N°	Nombre d'individus.	Contamination des sexués en coups par minute. 5 h ♂	5 h ♀	8 h ♂	8 h ♀	30 h ♂	30 h ♀	91 h ♂	91 h ♀	142 h ♂	142 h ♀
F_{59-21}	5	200	522	–	–	300	620	–	–	–	–
F_{59-22}	8	0	0	288	0	1250	204	–	–	–	–
F_{59-23}	2	6	33	4	20	650	280	–	–	–	–
F_{58-18}	21	70	124	–	–	100	170	–	–	185	221
F_{58-19}	15	1700	12		–	1700	50	–	–	1770	258
F_{58-3}	4	20	5	–	–	26	12	81	13	29	13
Fondations de 4 ans :											
F_{219}	30	0	0	0	0	0	0	–	–	–	–
F_{228}	50	0	0	0	0	30	41	–	–	–	–
F_{70}	70	0	0	0	0	2	4	–	–	–	–
Colonies âgées :											
C_{20}	120	0	0	0	0	12	0	31	16	32	12
C_2	2 (200)	0	0	7	10	0	0	0	0	29	34

Ces nombres s'entendent toutes corrections faites.

2. *Les larves « nourrissent »-elles le couple royal ?* — Inversement des larves sont isolées pendant plusieurs heures sur un substrat radioactif puis sont replacées dans leur colonie d'origine. La contamination des sexués, aussi bien ♂ que ♀, des jeunes fondations de colonies est toujours importante et très rapide. En 5 h le phosphore n'a pas eu le temps de se concentrer dans les glandes salivaires des « donneurs ». Les sexués auraient donc absorbé l'aliment proctodéal des larves, contrairement à ce qui semble se passer au sein de colonies plus âgées.

L'expérience C.20 nous montre que le couple royal, après 91 h de contact avec les larves donneuses, a une radioactivité très faible, tandis que les 120 larves et nymphes de la colonie sont toutes contaminées en 40 h. Pour éliminer le facteur « probabilité de rencontre » entre larves radioactives et sexués, qui entre en jeu dans le cas de population abondante, nous avons isolé le couple royal avec deux grandes larves donneuses. 142 h sont nécessaires pour qu'on décèle chez les sexués une faible radioactivité.

Les relations trophallactiques entre le couple fondateur et les larves sont très étroites dans les jeunes fondations de colonies. Puis elles semblent se relâcher quand les sexués vieillissent, ou du moins laissent alors supposer une prédominance des échanges salivaires des larves vers les sexués. Mais ceci fait l'objet d'une étude qui sera exposée dans une publication prochaine.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) P.-P. Grassé et Ch. Noirot, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1789.

(2) J. Alibert, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1040.

(3) P.-P. Grassé, *Bull. Biol. France-Belgique*, 74, 1942, p. 1-37; P.-P. Grassé et Ch. Noirot, *Bull. Biol. France-Belgique*, 79, n° 4, 1945, p. 1-20.

RADIOBIOLOGIE. — *Irradiation exclusive du sang circulant par des doses massives de rayonnement γ chez le Rat.* Note de M. **Pierre Pellerin**, M[lles] **Marie-Louise Remy** et **Thérèse Becheriot**, présentée par M. Christian Champy.

Nous avons pratiqué sur 255 rats l'irradiation exclusive du sang circulant à l'aide de doses massives du rayonnement γ d'une source de 1000 C de ^{192}Ir. Jusqu'à 300 000 r, les modifications de la formule et de la numération sanguine restent faibles. Elles ne deviennent importantes qu'à partir de 400 000 r, mais nous avons vérifié jusqu'à 700 000 r que de telles doses sont bien tolérées par l'organisme.

Technique de l'irradiation. — Le dispositif d'irradiation (*fig.* 1 et 2) est constitué par un barillet (*a*) de 40 tiges de ^{192}Ir (période, 74,5 jours; énergie γ moyenne, 0,4 MeV) d'activité totale 1000 C, délimitant un four d'irradiation de 27 mm de diamètre et 6 cm de long. Le débit de dose dans le four a été évalué par dosimétries chimique, photographique et physique à 610 r/s à la mise en service. Le dispositif de protection est constitué par un cylindre de plomb (*b*) de 15 cm de rayon sur 30 cm de long. Le serpentin de polyvinyle (*c*) canalisant le sang est entraîné dans le four par un récipient en magnésium (*d*) porté par une barre plombée (*e*) et fermé par un obturateur en plomb (*f*) dont la rainure hélicoïdale permet le passage des tubes (*g*). En complétant ce dispositif par un mur de plomb de 6 cm d'épaisseur, le débit de dose au contact extérieur n'excède en aucun point 1 mr/h.

La dérivation jugulo-carotidienne (*h*) est pratiquée suivant la technique que nous avions précédemment décrite pour l'irradiation du sang par des doses moyennes (18 500 r) de rayons X [1], sur des rats héparinés anesthésiés pendant 3 h. La dose à laquelle est exposée la totalité de la masse sanguine du rat est déterminée pour chaque expérience compte tenu du temps d'irradiation, du débit de dose dans le four, et du rapport du volume du serpentin à celui de la circulation entière. Les pulsations cardiaques assurent la circulation dans la dérivation dont le débit horaire, contrôlé par un piège à bulles (*i*), correspond à 6 à 10 fois la masse sanguine. Après l'intervention, la totalité du sang est réinjectée à l'animal.

Nous avons enfin vérifié qu'aucune modification sanguine ou intoxication de l'animal ne suivait l'injection de sérum physiologique exposé à 1,5 million de roentgens dans les serpentins (1 ml) de polyéthylène ou de chlorure de polyvinyle, ce qui élimine la possibilité d'une action d'éventuels produits de dégradation de ces matières plastiques.

Résultats. — L'opération complète de dérivation sans irradiation a d'abord été pratiquée sur 95 témoins dont 67 survivent.

L'irradiation de la dérivation a ensuite porté sur 255 rats dont 123 survivent. Sur les 132 décès, 125 sont imputables à l'anesthésie prolongée. Nous

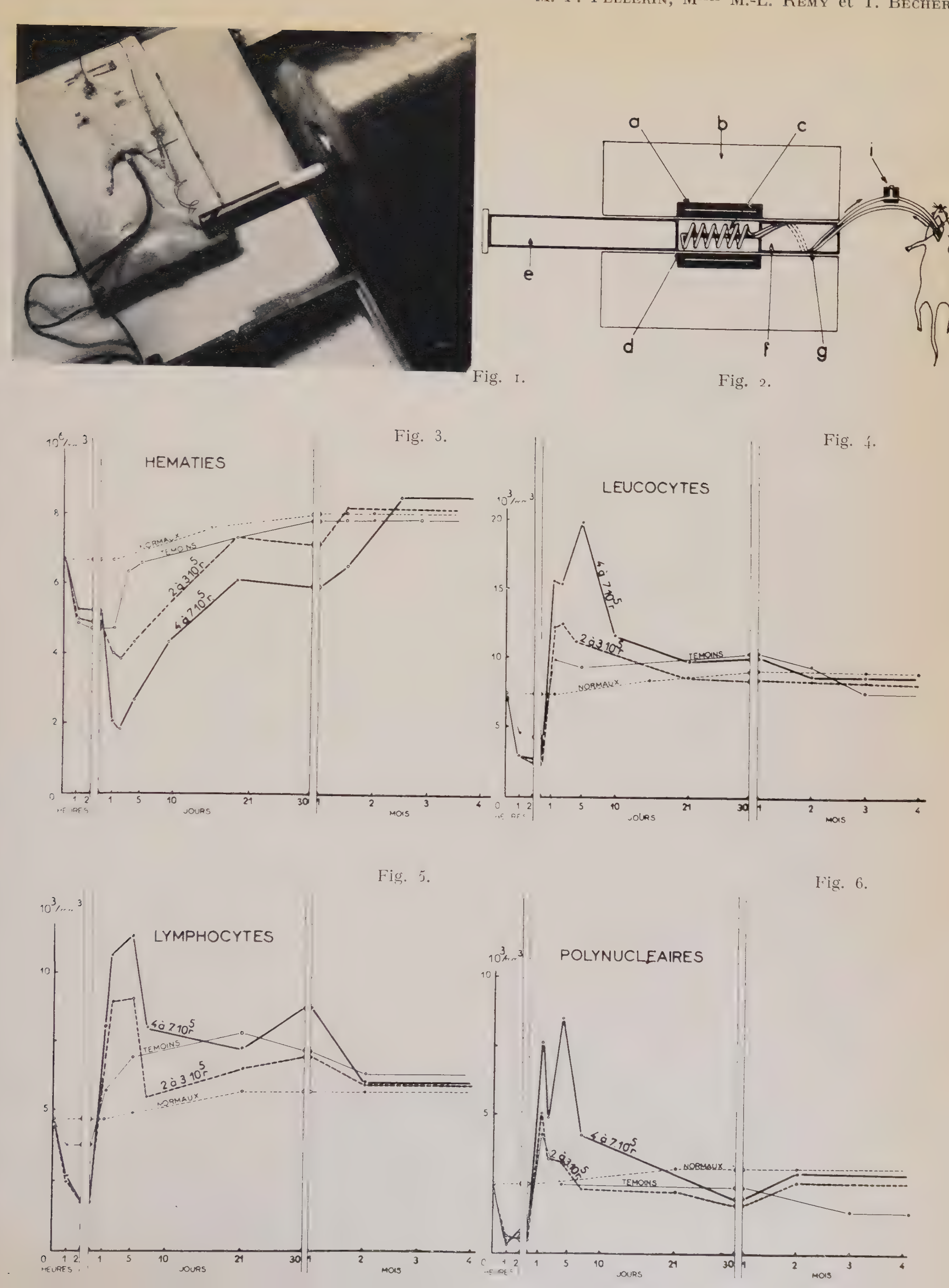


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

n'avons d'autre part, jamais constaté de syndrôme infectieux attribuable aux suites de l'irradiation.

La numération globulaire, le dosage de l'hémoglobine, et la formule leucocytaire ont été déterminés pour chaque rat avant l'intervention, puis après 1, 2, 24 et 48 h, 5, 10, 21, 30, 60 et 90 jours. L'électrophorèse du sérum, même après l'irradiation par les doses les plus élevées, n'a pas montré de modifications significatives.

1. *Hématies* (*fig.* 3). — Les témoins présentent une anémie légère à 4,6 millions d'hématies par microlitre (H/μl), due à la dilution, et qui se répare en quatre jours.

Des doses de 200 000 à 300 000 r entraînent une anémie moyenne à $3,8.10^6$ H/μl réparée en 10 jours, alors que des doses de 4 à 7.10^5 r provoquent une anémie marquée, à $1,8.10^6$ H/μl qui se répare en deux mois.

L'anisocytose est prononcée après 24 h, et les hématies nucléées sont nombreuses. Le taux des réticulocytes s'élève après 8 h. Les variations du taux d'hémoglobine sont absolument parallèles à celles du nombre des hématies.

2. *Leucocytes* (*fig.* 4). — Les témoins présentent une leucopénie immédiate (4 000 Le/μl), suivie d'une légère leucocytose (10 000 Le/μl) après 24 h qui disparaît en un mois.

L'irradiation entraîne une accentuation de la leucopénie initiale (2 700 Le/μl), paradoxalement identique pour les doses de 2 à 3.10^5 r et celles de 4 à 7.10^5 r, ces dernières étant suivies d'une leucocytose importante à 5 jours (20 000 Le/μl) qui s'atténue après 10 jours.

3. *Lymphocytes* (*fig.* 5). — Chez les témoins, l'intervention est suivie d'une lymphopénie légère (3 700 Ly/μl) puis d'une remontée progressive (8 000 Ly/μl à 21 jours) s'atténuant après un mois.

L'irradiation avec les doses de 4 à 7.10^5 r, cette fois encore, ne donne pas une lymphopénie précoce plus importante qu'avec les doses de 2 à 3.10^5 r, alors que la poussée de lymphocytose qui suit après 2 jours est beaucoup plus accentuée pour les doses les plus élevées.

4. *Polynucléaires* (*fig.* 6). — La granulopénie consécutive à l'irradiation (doses de 2 à 3.10^5 r et doses de 4 à 7.10^5 r) n'est pas plus prononcée que chez les témoins, alors que les doses de 4 à 7.10^5 r entraînent l'apparition de deux poussées de polynucléose à 24 h (7 500 P/μl) et 4 jours (8 500 P/μl) beaucoup plus accentuées que pour les doses de 2 à 3.10^5 r.

(1) P. ARNOULD, P. PELLERIN et V. KOVACEV, *J. Physiologie*, 50, juin 1958, p. 112-115.

(*Institut National d'Hygiène,*
Service Central de Protection contre les rayonnements ionisants,
B. P. n° 30, *Châtillon-sous-Bagneux, Seine.*)

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Combinaison de la méthode vectocardiographique de Jouve et de la surface-image de Frank.* Note (*) de M. **Renaud Koechlin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'auteur montre que les idées de A. Jouve et de E. Frank sont compatibles. Les concepts empiriques de Jouve s'adaptent aux expériences de Frank sur modèle, et les concepts physiques de Frank, aux enregistrements de Jouve sur torse réel. Une propriété de l'Alidade précédemment décrite s'en trouve précisée. Celle-ci permet de construire directement la surface-image et le périmètre de l'espace électrique d'un torse humain.

Il s'agit d'abord de montrer que les diagrammes publiés par Jouve, Buisson et Bergier, pour représenter les dérivations unipolaires avec leurs axes de projection et le point O [1], sont compatibles avec les diagrammes de E. Frank qui représentent sa surface-image, lieu géométrique des vecteurs de dérivations de H. C. Burger [2].

Par définition, le point O de Jouve, centre électrique apparent de la manifestation, est localisé empiriquement à l'intersection des alignements des dérivations unipolaires opposées, électriquement symétriques, donc selon les « diamètres électriques » transversal x et sagittal z.

La surface-image de Frank traduit les relations de projection qui existent entre la source et les tensions enregistrées. Les orientations de ces vecteurs représentent les axes de projection électrique des dérivations ; leurs longueurs représentent les coefficients de proportionnalité correspondants. Des dérivations électriquement symétriques doivent y être figurées par des vecteurs opposés.

Comme le montre la figure 1 *a*, Frank adopte une répartition géométriquement équiangulaire de ses électrodes par rapport au centre *c* de symétrie anatomique du thorax. Pour ces mêmes emplacements d'électrodes, Jouve obtiendrait la répartition angulaire 1 *b* qui est étalée dans le quadrant précordial. La surface-image 1 *c* donne des angles étalés dans ce même quadrant antérieur gauche.

Le diagramme 1 *d* est construit en superposant une surface-image publiée par Moore et Langner, et le périmètre anatomique auquel elle correspond [3]. Les axes de coordonnées x et z sont reportés sur les emplacements correspondants du périmètre thoracique (approximativement H-B et N-D), et non sur les diamètres anatomiques du thorax (I-A et M-E).

Dans ces conditions, les concordances deviennent satisfaisantes, bien que les données n'aient pas été prévues pour cette interprétation [4]. Notons que les concordances ne sont systématiques pour les bipolaires que si leurs alignements passent par le point O.

La surface-image et le périmètre thoracique sont reliés par une fonction qui est inverse et présumée quadratique. De plus, l'excentricité du cœur et les autres dissymétries déforment apparemment les distances à l'égard

du phénomène électrique. Pour en tenir compte, Jouve, Buisson et Bergier ont introduit la notion de « distance électrique ». Le « périmètre d'un espace électrique », lieu géométrique des distances électriques, pourra être comparé au périmètre anatomique.

Si l'on connaît la surface-image d'un torse-modèle, lieu des vecteurs V_n des dérivations n, on peut tracer le périmètre de l'espace électrique théorique correspondant, lieu des vecteurs distance : $d_n = k\sqrt{V_n}$.

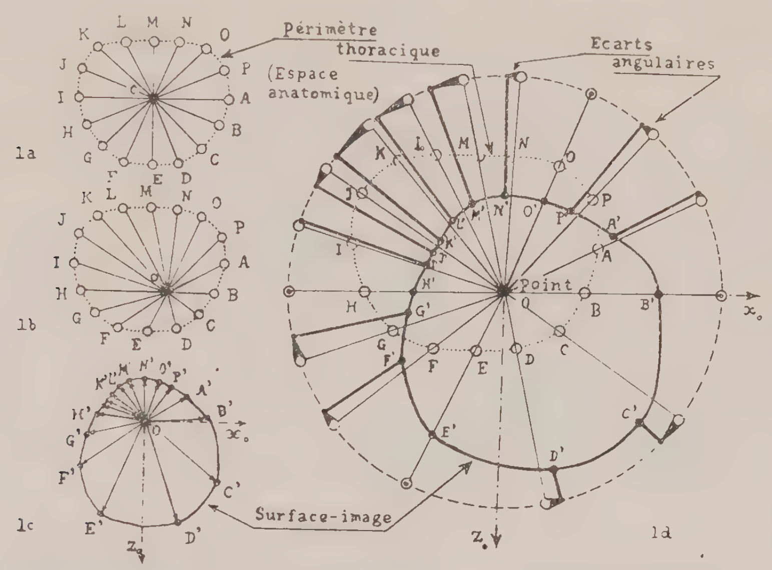


Fig. 1. — Répartitions angulaires de Jouve et de Frank.

Le concept de Frank permet de préciser une propriété de l'Alidade électronique dont il a été question dans mes précédentes Notes [5], [6]. La tension calculée reste constamment égale à la projection du vectogramme spatial sur l'axe mobile de l'Alidade. Le coefficient vectoriel de proportionnalité est donc indépendant de l'orientation donnée à l'axe mobile. Autrement dit, quelle que soit la forme réelle du contour thoracique, lorsqu'on part de composantes correctes, les tensions calculées correspondent à une surface-image et à un espace électrique sphériques.

Cette propriété explique l'intérêt de l'Alidade pour l'exploration spatiale. De plus, compte tenu des notions d'interprétation vectorielle et de correction des longueurs électriques, cette propriété conduit à une méthode de détermination directe des vecteurs de dérivations et des longueurs électriques correspondantes, pour des torses humains.

Pour chaque emplacement de l'électrode exploratrice, je note l'orientation de l'axe mobile qui assure la concordance angulaire. La comparaison des tensions recueillies et calculée est faite par lissajousgraphie. La figure de Lissajous est rendue étroite et rectiligne par le réglage angulaire de l'Alidade, puis elle est inclinée à 45° en réglant l'amplification de la tension recueillie.

Je construis la surface-image en portant sur les orientations notées de l'axe mobile, des longueurs inversement proportionnelles aux amplitudes des tops de tarage. Pour construire un périmètre de l'espace électrique, je porte sur ces orientations des longueurs proportionnelles à la racine carrée de l'amplitude des tops de tarage (*fig.* 2).

On peut à la rigueur reporter les longueurs électriques à partir du périmètre anatomique, par approximations successives; la zone de dispersion

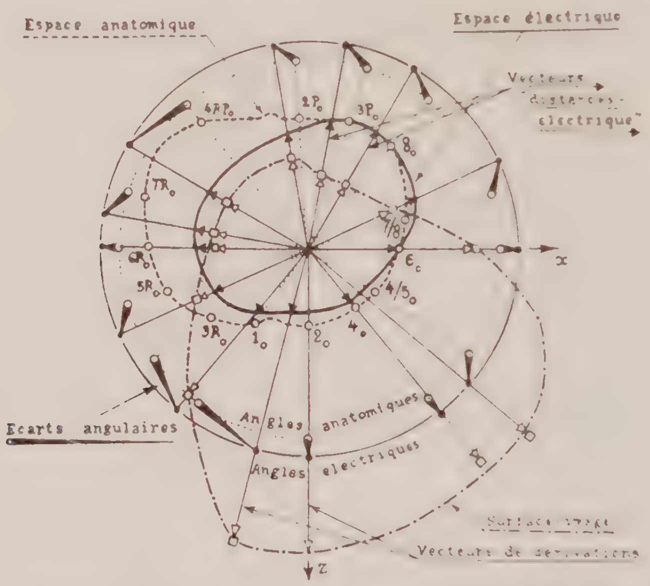


Fig. 2. — Espaces anatomique et électrique, et surface-image d'un thorax réel.

contiendrait le dipôle équivalent. Une limitation vient de ce que les tensions recueillies varieraient parfois en raison inverse des distances réelles, plutôt que de leurs carrés. (Pour un doublet artificiel, on part de son centre réel, puisque celui-ci est connu.)

En conclusion, les résultats de A. Jouve et de E. Frank sont compatibles, malgré les différences d'aspects qui, à première vue, sépararaient leurs diagrammes de relations angulaires. A condition que les modalités d'enregistrement soient conformes aux principes de la vectocardiographie, la combinaison de ces techniques confirme le caractère synthétique prépondérant du vectocardiogramme spatial.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) Jouve, Buisson et Bergier, *Arch. des Mal. du Cœur*, janvier 1951, p. 30 et mai 1952, p. 461.

(2) E. Frank, *Amer. Heart J.*, 47, n° 5, mai 1954, p. 757.

(3) S. Moore et P. Langner, *Amer. Heart J.*, 51, n° 3, mars 1956, p. 403.

(4) De son côté à Marseille, Borelly a abouti à ce même résultat.

(5) R. Koechlin, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1991.

(6) R. Koechlin, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2402.

(*Centre Médico-Chirurgical Foch, Suresnes, Seine*).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'existence dans la cellule hépatique de deux formes de thiokinase. Passage de la forme inactive à la forme active.* Note (*) de Mme **Louise Harel** et Mlle **Elba Mendoza**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

On met en évidence dans la cellule hépatique la présence de la thiokinase sous deux formes, une forme inactive et une forme active. C'est une phosphorylation de la protéine enzyme qui permettrait le passage de la forme inactive à la forme active.

Dans une Communication précédente [1], nous avons défini les conditions dans lesquelles l'amorçage de l'oxydation des acides gras par l'oxydation simultanée d'un intermédiaire du cycle de Krebs (I. C. K.) devient indispensable et nous avions avancé l'hypothèse suivante sur le mécanisme de cette régulation : une des enzymes impliquées dans la β-oxydation existe dans les mitochondries hépatiques sous deux formes, active et inactive. Une phosphorylation de cette protéine-enzyme la ferait passer de la forme inactive à la forme active. L'oxydation phosphorylante d'un I. C. K. permettrait l'activation. Il y aurait vraisemblablement une réaction réversible du type : Enzyme inactive $\overset{\text{ATP}}{\rightleftharpoons}$ Enzyme active phosphorylée.

Nous avons essayé de vérifier cette hypothèse en effectuant les expériences suivantes :

1. Expériences sur les mitochondries. — Nous avons montré tout d'abord que l'oxydation du malate par les mitochondries hépatiques du Rat s'accompagne d'une incorporation de phosphore ^{32}P dans les protéines mitochondriales (fraction dite phosphoprotéines). Les conditions expérimentales d'oxydation du malate étaient celles décrites dans le cas d'homogénats selon [2], la fraction phosphoprotéine a été obtenue par la méthode de Schneider adaptée à l'étude isotopique [2].

La radioactivité spécifique de cette fraction est en moyenne de 115 coups/mn par microgramme de phosphore lorsque les mitochondries sont incubées 20 mn en absence de malate et elle passe à 226 lorsque les mitochondries sont incubées dans les mêmes conditions mais en présence de malate. Notons qu'elle est égale à 8 en absence d'incubation (temps 0).

2. Expériences sur la thiokinase. — Nous avons alors examiné quelle pouvait être, parmi les enzymes responsables de l'oxydation des acides gras celle qui s'activerait par phosphorylation. Pour diverses raisons théoriques sur lesquelles nous ne pouvons nous étendre ici, il était naturel de songer à la thiokinase qui permet l'acylation de l'acide gras (acide octanoïque), suivant la réaction

$$\text{Octanoate} + \text{ATP} + \text{CoASH} \rightarrow \text{OctanoylCoA} + \text{AMP} + \text{PP}.$$

A. *Influence de l'oxydation du malate sur l'activité enzymatique spécifique*

de la thiokinase. — *a.* Les mitochondries préparées à partir de 60 g de foie sont divisées en deux parties et incubées dans les mêmes conditions expérimentales, l'une en présence de malate, l'autre en absence de malate. Puis, les suspensions sont précipitées sous forme de poudre acétonique et la thiokinase purifiée selon jusqu'à obtention de la fraction C. L'activité enzymatique spécifique de ces solutions est dosée suivant la méthode



des auteurs cités précédemment en mesurant la disparition des SH libres du CoA en présence d'octanoate de sodium [3]. Les résultats obtenus au cours de six expériences différentes montrent que la fraction C^1 (obtenue à partir de mitochondries incubées en présence de malate) a une activité spécifique moyenne double de celle de la fraction C_2 (mitochondries incubées en absence de malate). On obtient pour C_1 les activités enzymatiques spécifiques suivantes : 8,2, 7,5, 7,5, 7,5, 4 et 5,9 unités par milligramme de protéine et pour C_2 respectivement : 3,3, 4, 3,5, 3,9, 2 et 5,3 unités (1 unité enzymatique correspond à la disparition de 1 µmole de CoASH en 60 mn). On observe, d'autre part, que lorsque C_1 est plus active que C_2, sa teneur en phosphore total ainsi que sa teneur en phosphore radioactif est plus élevée.

b. Étude électrophorétique. — Nous avons voulu préciser ce résultat en purifiant les préparations C. L'électrophorèse nous permettait de travailler sur de petites quantités et par autoradiographie de préciser la nature des fractions protéiques ayant incorporé du ^{32}P. Le fractionnement des solutions C_1 et C_2 par électrophorèse sur papier (en milieu tampon phosphate pH 7,7, force ionique 0,2 ; $\Delta V = 5$ V/cm ; durée 20 h à 4° C) montre

quatre bandes distinctes en dehors de la bande d'albumine qui est ajoutée à la solution enzymatique pour la stabiliser (*fig.*). Ces bandes sont éluées dans du bicarbonate 0,02 M. Les protéines sont dosées par la méthode de Lowry [4] : le dosage de l'activité enzymatique spécifique de ces éluats montre que toute la thiokinase est localisée sur une seule bande dont l'activité spécifique est en moyenne six fois plus élevée que celle de la solution initiale, activité égale à celle de la fraction E, stade final de la purification de la thiokinase par Mahler et coll. D'autre part, l'autoradiographie des bandes d'électrophorèse montre une localisation du ^{32}P sur la thiokinase, ainsi d'ailleurs que sur deux autres bandes protéiques dont la nature enzymatique est encore indéterminée.

B. *Activation de la thiokinase par phosphorylation oxydative.* — Si notre hypothèse est exacte, l'activité enzymatique des solutions de thiokinase C_2 devrait augmenter en présence de mitochondries présentant une importante phosphorylation oxydative. Simultanément, du ^{32}P devrait se fixer sur cette protéine enzyme.

C'est pourquoi, nous avons incubé les solutions C_2 avec des mitochondries, dans les conditions déjà décrites, en présence et en absence de malate ou succinate. Après 30 mn, les mitochondries sont éliminées par centrifugation (10 mn à 30 000 g) et la thiokinase des surnageants précipitée par du sulfate d'ammonium (34 g par 100 ml). Le précipité était repris par du bicarbonate 0,02 M et l'activité enzymatique spécifique des solutions de thiokinases dosée. Dans cinq expériences sur sept, après incubation avec le malate, cette activité a augmenté de 16 à 135 %. Par contre, on observe une diminution nette de l'activité de la thiokinase (de 16 à 68 %), si elle est incubée en présence de mitochondries sans malate et ATP.

L'électrophorèse sur papier et l'autoradiographie des thiokinases ainsi traitées et récupérées ont donné des résultats similaires à ceux des expériences précédentes, c'est-à-dire que nous avons toujours observé un parallélisme étroit entre l'augmentation de l'activité enzymatique spécifique et l'incorporation de ^{32}P.

CONCLUSION. — Nos recherches apportent des arguments solides en faveur de l'existence de deux formes de thiokinases, la forme active étant phosphorylée. Nous poursuivons nos expériences de purification de l'enzyme afin de préciser le mode de liaison du phosphore avec la protéine-enzyme [6].

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) L. HAREL et E. MENDOZA, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3894.

(2) M. FRIEDKIN et A. LEHNINGER, *J. biol. Chem.*, 177, 1949, p. 775.

(3) H. R. MALHER, S. WAKIL et R. M. BOCK, *J. biol. Chem.*, 204, 1953, p. 453.

(4) O. H. LOWRY, N. J. ROSEBROUGH, A. L. FARR et R. J. RANDALL, *J. biol. Chem.*, 193, 1951, p. 265.

(5) Ce travail a bénéficié de l'aide d'une subvention de la Caisse des Dépôts et Consignations.

(*Centre de Recherches sur la Cellule normale et cancéreuse du C. N. R. S., Villejuif.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La répartition des nucléotides libres dans les réticulocytes du Rat.* Note [*], de Mme **Halina Karon** †, MM. **Pierre Chambon** et **Paul Mandel**, présentée par M. René Fabre.

Le taux des divers nucléotides est déterminé dans les érythrocytes contenant 30 à 50 % de réticulocytes. Par rapport aux globules rouges normaux, on y trouve une majoration de l'ATP [1] et du GTP respectivement de 85 et 290 %. A côté des nucléotides signalés dans les réticulocytes par d'autres auteurs, on met en évidence la présence des GMP, GDP, UMP, UDP, UDPAG, UDPG, CDP et ADPR.

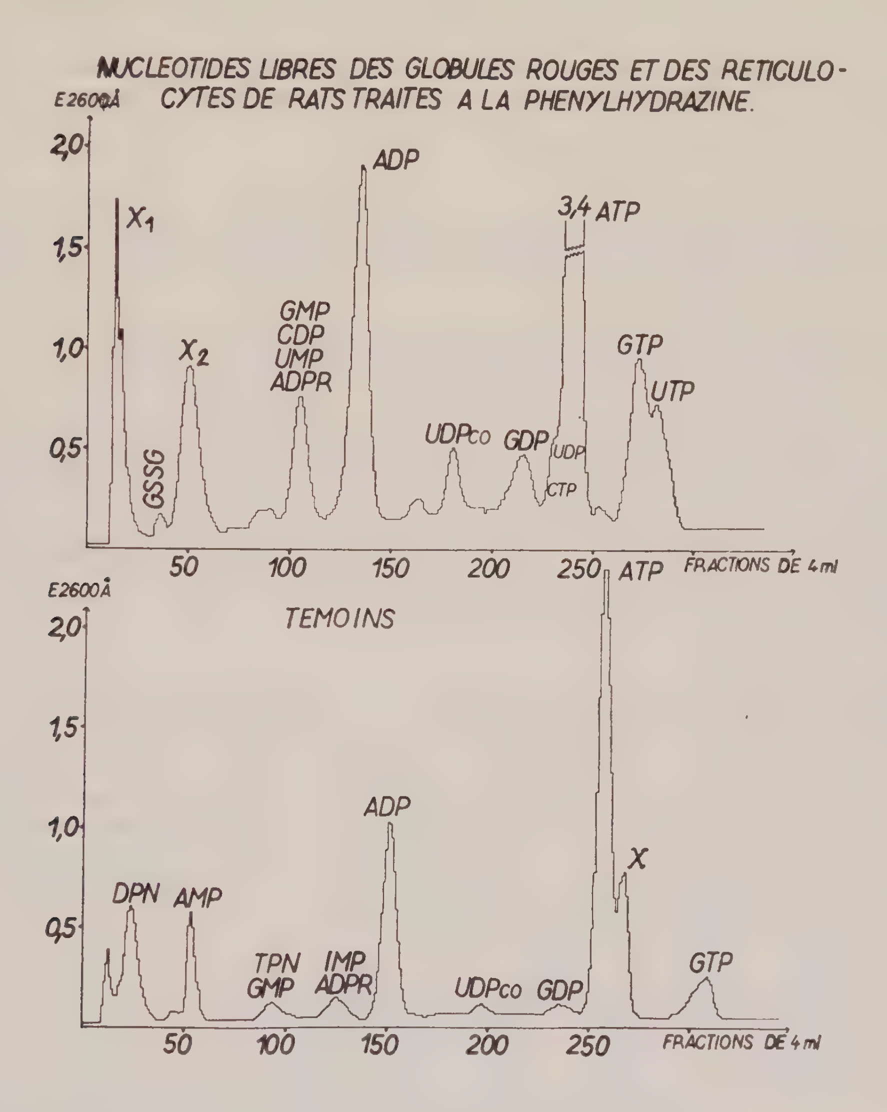
La connaissance de la répartition des nucléotides libres dans les cellules peut fournir un incide intéressant sur leur activité métabolique. L'étude des nucléotides de l'adénine, de l'uracile et de la cytosine peut apporter des renseignements respectivement sur le métabolisme énergétique, la biosynthèse des mucopolysaccharides et la formation des phosphatides. Il n'existe que très peu de documents concernant la répartition de ces nucléotides dans les réticulocytes [2]. Nous ne pouvons signaler que les travaux de E. C. G. Hofmann et S. Rapoport [3] et de A. G. Schweiger et S. Rapoport [4] qui, à côté des nucléotides des globules rouges déjà connus, ATP [1], ADP, DPN, TPN, FAD, indiquent la présence de CTP, GTP et UTP. Les seules données quantitatives fournies par ces auteurs concernent l'ATP, le TPN, le DPN et le FAD. Ayant déjà rapporté antérieurement [5], [6], l'existence et le taux des AMP, ADP, ATP, GMP, GDP, GTP, UMP, UDPCo dans les hématies nous avons estimé utile d'analyser la répartition des nucléotides dans les réticulocytes. Ceux-ci ont été obtenus dans une première série d'essais par injection unique à des rats de 120 mg de chlorhydrate de phénylhydrazine par kilogramme de poids suivie du sacrifice des animaux au bout de 5 jours; le taux des réticulocytes était alors de 30 à 40 %. Dans une deuxième série expérimentale, nous avons mis en évidence chez le Rat 21 jours après une irradiation corporelle totale par 700 r une réticulocytose de 30 à 50 %.

Pour la détermination des nucléotides libres, le sang rapidement prélevé sur héparine est centrifugé. Après décantation du plasma, les globules rouges sont hémolysés par l'eau distillée, puis additionnés d'acide perchlorique de concentration finale 0,6 N; toutes ces manipulations sont effectuées sous 0°. Les détails techniques conduisant à la séparation chromatographique par résine échangeuse d'ions et au dosage des nucléotides ont été exposés ailleurs [7].

Le graphique 1 reproduit le diagramme d'élution en chromatographie sur colonne des nucléotides libres des globules rouges normaux et des éléments rouges présents dans le sang de rats traités à la phénylhydrazine. Les valeurs correspondent aux mêmes volumes cellulaires.

Il ressort de nos essais d'identification et de l'examen du graphique qu'à côté des nucléotides déjà signalés par Rapoport et coll. [3], [4], on

trouve dans les réticulocytes les GMP, GDP, UMP, UDP, UDPAG, UDPG, CDP et ADPR et deux pics non encore identifiés X_1 et X_2; le pic X_1 contient vraisemblablement les coenzymes à CDP et du DNP, le pic X_2 reste encore inconnu.



Quant aux variations quantitatives, on note après injection de phénylhydrazine un accroissement moyen d'environ 65 % pour l'ADP, 85 % pour l'ATP, 150 % pour le GDP, 290 % pour le GTP et 130 % pour les UDPCo. Après irradiation par les rayons X, les augmentations pour l'ADP, l'ATP, le GDP, le GTP et les UDPCo sont respectivement de 10, 90, 90, 170 et 145 %. L'AMP est indosable dans les globules rouges après injection de phénylhydrazine. Ce fait ainsi que la teneur relativement faible d'ADP montrent l'absence de dégradation durant l'isolement et la chromatographie des nucléotides et donnent leur pleine signification aux résultats obtenus. Le taux très bas de CTP dans le sang normal comme dans celui

renfermant des réticulocytes ne permet pas de détermination valable. Toutefois chez les témoins, il n'existe que des traces de CTP alors que dans les réticulocytes on en trouve des quantités nettement plus fortes.

TABLEAU I.

Données quantitatives sur la répartition des nucléotides dans les globules rouges normaux (A), *dans les globules rouges contenant* 30 *à* 40 % *de réticulocytes à la suite d'une injection de phénylhydrazine* (B) *et dans les globules rouges contenant* 30 *à* 50 % *de réticulocytes après irradiation* (C).

	AMP.	ADP.	ATP.	GMP.	GDP.	GTP.	UDPCo.
A...	6,0±2,4	17,7±2,5	42,4± 5,7	0,8±0,3	4,4±0,9	8,6±1,1	4,3±1,0
B...	–	29,3±5,7	78,3± 9,4	5,5±1,6	11,1±3,2	33,4±2,6	10,1±0,2
C...	4,8±0,9	19,5±1,0	81,0±11,6	2,2	8,4±2,4	23,2±6,0	10,5±3,3

Les valeurs sont exprimées en micromoles pour 100 ml d'éléments figurés.

En recalculant les teneurs en ATP et en GTP d'un sang qui contiendrait 100 % de réticulocytes, on obtient dans le cas de la phénylhydrazine les valeurs moyennes respectives de 145 et 79 µmoles pour 100 ml de réticulocytes. Après irradiation, les valeurs moyennes sont de 152 et 50,5 µmoles. Cependant il n'existe pas de différence significative quelle que soit la cause de la réticulocytose.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) AMP, ADP, ATP, 5'-adénosine mono-, di- et triphosphate; GMP, GDP, GTP, 5'-guanosine mono-, di- et triphosphate; UMP, UDP, UTP, 5-uridine mono-, di- et triphosphate; CDP, CTP, 5'-cytidine di- et triphosphate; IMP, 5'-inosine monophosphate; DPN, TPN, di- et triphosphopyridine nucléotide; FAD, flavine adénine nucléotide; ADPR, adénosine diphosphate ribose; UDPG, UDPAG, 5'-uridine diphosphate-glucose, -N-acétylglucosamine; UDPCo, coenzymes à UDP pris dans leur ensemble; GSSG, glutathion oxydé; E 2 600 Å, densité optique à 2 600 Å.

(2) L. M. LOWENSTEIN, *Intern. Rev. Cytol.*, 8, 1959, p. 135.
(3) *Z. Physiol. Chem.*, 304, 1956, p. 157.
(4) *Z. Physiol. Chem.*, 304, 1958, p. 97.
(5) P. CHAMBON et P. MANDEL, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 836.
(6) P. MANDEL et P. CHAMBON, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 989.
(7) P. CHAMBON et P. MANDEL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 715.

(*Institut de Chimie biologique, Faculté de Médecine de Strasbourg et † Zaklad Chemii Fizjologicznej, Swiecickiego 6, Poznan, Pologne.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Esters-sulfates de stéroïdes hormonaux. Isolement et caractérisation dans les urines de l'ester-sulfate de 5 β-androstane 3 α-ol 17-one après administration de 5 β-androstane 3 α-ol 17-one (étiocholanolone) à un enfant.* Note de M. **Étienne-Émile Baulieu**, présentée par M. Léon Binet.

L'ester-sulfate de 5 β-androstane 3 α ol-17 one (étiocholanolone) a été isolé des urines d'un enfant après administration per orale du stéroïde. L'identification repose sur les données de chromatographie, d'électrophorèse, de spectrophotométrie infrarouge et sur la caractérisation et la mesure des produits d'hydrolyse.

Nous décrivons l'isolement et la caractérisation de l'ester-sulfate de la 5 β-androstane 3 α-ol 17-one (étiocholanolone) dans les urines d'un enfant normal de 7 ans, ayant ingéré en 6 h. 600 mg d'étiocholanolone (pure analytiquement, chromatographiquement et spectroscopiquement dans l'infrarouge).

On pouvait soupçonner l'existence de ce sulfate dans les urines ([1]) à ([7]) et dans le sang ([8]). En réalité, non seulement l'ester-sulfate d'étiocholanolone n'avait jamais été isolé des urines, mais aucune preuve analytique décisive ne permettait d'affirmer la sulfoconjugaison de l'étiocholanolone non glucuroconjuguée détectée dans les travaux cités; cependant du sulfate d'étiocholanolone a été identifié dans le plasma par chromatographie sur papier ([9]).

Tableau I.

Chromatographies sur papier.	Révélations.	(I).	(II).	(III).	(IV)
Alcool isoamylique, 55 Ammoniaque, 27 Eau, 18 ([10])	Zimmermann	+	+	+	+
	Ester-sulfate ([11])		+	+	
	Trichlorure d'antimoine ([12])			+	
Oxyde d'isopropyle, 12 *t*-butanol, 8 Ammoniaque, 2 Eau, 18 ([13])	Zimmermann			+	
	Ester-sulfate ([11])			+	
	Trichlorure d'antimoine ([12])			+	
« 5-10 » ([9])	Zimmermann			+	+
Électrophorèse sur papier-tampon borate ([14])	Zimmermann			+	
	Ester-sulfate ([11])			+	
Dosage Zimmermann-Callow ([15]) .... Dosage ester-sulfate bleu de méthylène ([16])			+		+
Infrarouge ([17])				+ impur	+
Hydrolyse : étiocholanolone (chromatographie sur papier).			+		

Les urines collectées pendant les 24 h suivant le début de l'ingestion, ont été extraites par le mélange éthanol-éther (1-3, v/v), après addition de 50 % (p/v) de sulfate d'ammonium. Une partie de l'extrait, repris dans

un mélange éthanol-acétone (1-9, v/v), a été chromatographiée sur alumine et les fractions éluées par l'éthanol-acétone (30-70, v/v) contenaient la grande majorité du sulfate d'étiocholanolone (I). Elles ont été déposées sur une colonne de célite (5 g) imprégnée de 2,5 ml de méthanol à 50 % et une fraction (II) a été éluée par l'acétone. La plus grande partie de (II) a été rechromatographiée sur alumine; l'élution par l'éthanol-acétone (25-75, v/v) a permis d'obtenir un produit (III) blanc, semi-cristallisé, mais qui n'a pu être séparé complètement de pigments bruns et bleutés. Aussi une fraction a-t-elle été chromatographiée sur colonne de 5 g de

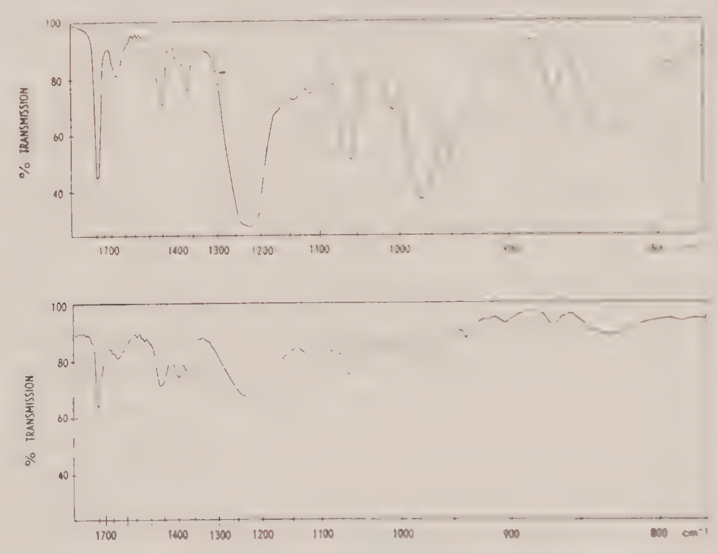


Fig. 1. — Spectre infrarouge de l'ester-sulfate d'étiocholanolone (sel de sodium).
Fig. 2. — Spectre infrarouge de (IV).

silice-célite (3,5-1,5, p/p) dans le système 5-10 ([9]) modifié (ligroïne, 40; oxyde d'isopropyl, 10; *t*-butanol, 60; soude, 10 N, 5; eau, 195, v/v/v/v/v). Un seul pic chromatographique (IV) a été obtenu après purification par cristallisation d'impuretés dans le méthanol et le sulfate obtenu, encore un peu jaune, a été soumis à l'analyse. Le tableau I rapporte les essais effectués, sur les fractions (I)-(IV). La comparaison a été faite avec l'ester-sulfate d'étiocholanolone (sel de sodium), préparé par synthèse, analytiquement, chromatographiquement et spectroscopiquement pur ([18]). Chaque croix + indique la concordance du produit isolé et du corps de synthèse. Il est regrettable que la faible quantité de ce produit et les impuretés particulières de l'urine étudiée aient empêché la cristallisation du produit; de plus, le cation initial de l'ester-sulfate n'a pas été déterminé. L'identification cependant apparaît certaine grâce à la conjonction des techniques, en particulier la chromatographie dans le système 5-10 et la spectrophotométrie infrarouge. De plus, sur une fraction de l'extrait initial, une colonne de chromatographie ([19]) a permis d'isoler la fraction sulfate; celle-ci ne

contenait qu'un 17-cétostéroïde, l'étiocholanolone, qui a été identifiée par spectrophotométrie infrarouge [17] après hydrolyse par le suc d'*Helix Pomatia*; il est remarquble de noter, à ce propos, que l'hydrolyse enzymatique de sulfate d'étiocholanolone est possible.

Quantitativement, sur les 200 mg de 17-cétostéroïdes des urines étudiées, il y avait environ 10 mg de sulfate d'étiocholanolone. Aucun phosphate de stéroïde n'a été repéré.

Après ceux de 5 α-androstane 3 α-ol 17-one [20], de 5-androstène 3 β-ol 17-one [21], et de 5 α-androstane 3 β-ol 17-one [22], l'ester sulfate de 5 β-androstane 3 α-ol 17-one est le quatrième identifié dans les urines.

Alors que les deux autres 17-cétostéroïdes équatoriaux (3 β-hydroxy-Δ_5 et 3 β-hydroxy-5 α) sont exclusivement (ou presque) sulfoconjugués, l'étiocholanolone (3 α-hydroxy-5 β) ne l'est que de façon très minoritaire au regard de la glucuroconjugaison. Au cours de la même expérience, nous avons d'ailleurs isolé le glucuronoside d'étiocholanolone (sel de sodium, + 4 H_2O), F 227-230°, C 52,96 %; H 7,82 %.

(1) H. L. Mason, *Rec. Prog. Horm. Res.*, 3, 1948, p. 103.
(2) S. Lieberman et K. Dobriner, *Rec. Prog. Horm. Res.*, 9, 1954, p. 71.
(3) S. Liberman, B. Mond et E. Smyles, *Rec. Prog. Horm. Res.*, 9, 1954, p. 113.
(4) S. Weinmann, E. E. Baulieu, A. Alfsen, B. Lisboa et M. F. Jayle, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 454.
(5) H. H. Wotiz, H. M. Lemon, P. Marcus et K. Savard, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 17, 1957, p. 534.
(6) A. E. Kellie et A. P. Wade, *Acta Endocrinol.*, 23, 1956, p. 357.
(7) E. Bloch et N. B. Gibree, *Arch. Biochem. Biophys.*, 79, 1959, p. 307.
(8) W. R. Slaunwhite et A. A. Sandberg, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 18, 1958, p. 1056.
(9) E. E. Baulieu, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 20, 1960, p. 900.
(10) G. Cavina et L. Tentori, *Boll. Soc. Ital. Biol. Sper.*, 32, 1956, p. 1109.
(11) J. J. Schneider et M. L. Lewbart, *J. Biol. Chem.*, 222, 1956, p. 787.
(12) D. Kritchevsky et M. B. Kirk, *Arch. Biochem. Biophys.*, 35, 1952, p. 346.
(13) J. J. Schneider et M. L. Lewbart, *Rec. Prog. Horm. Res.*, 15, 1959, p. 201.
(14) E. E. Baulieu, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 441.
(15) N. H. Callow, R. K. Callow et C. W. Emmens, *Biochem. J.*, 32, 1938, p. 1312.
(16) O. Crépy et F. Rulleau-Meslin, *Rev. franç. Et. Clin. Biol.*, 5, 1960, p. 283.
(17) M. S. H. Weinmann (pastilles de bromure de potassium-spectrophotomètre P. E. C. 13).
(18) M. R. Emiliozzi,
(19) J. J. Barlow et A. E. Kellie, *Biochem. J.*, 71, 1959, p. 86.
(20) E. H. Venning, M. M. Hoffman et J. L. S. Brown, *J. Biol. Chem.* 146, 1942, p. 369.
(21) P. L. Munson, T. F. Gallagher et F. C. Koch, *J. Biol. Chem.* 152, 1944, p. 67.
(22) E. E. Baulieu, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3493.

(Laboratoire d'Endocrinologie, Chimie Médicale, 45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.)

PHARMACODYNAMIE. — *Sur le mécanisme d'action vasodilatatrice du β-pyridyl carbinol.* Note (*) de M. **Louis Chevillard** et Mlle **Marie-Claude Laury**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les conditions expérimentales et les substances qui permettent d'inhiber l'action vasodilatatrice périphérique du nicotate de sodium sont également valables pour empêcher la vasodilatation produite par le β-pyridyl carbinol, mais la réciproque n'est pas vraie. Ces faits permettent d'appuyer l'hypothèse qui a été émise que le β-pyridyl carbinol agit après avoir été oxydé dans l'organisme en acide nicotinique.

L'alcool correspondant à l'acide nicotinique, le β-pyridyl carbinol présente comme l'acide une activité vasodilatatrice périphérique intéressante. Fromherz et Spiegelberg (1) ont émis l'hypothèse que le pouvoir vasodilatateur de cet alcool serait dû à son oxydation dans l'organisme en acide nicotinique.

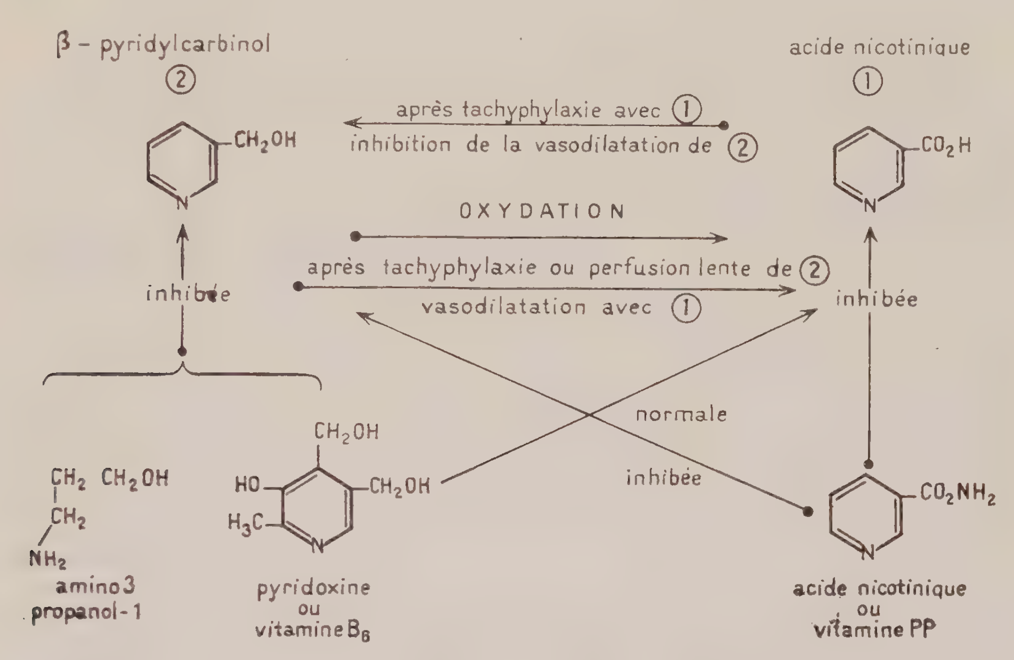
Nous pensons apporter quelques faits qui peuvent appuyer cette hypothèse. Si l'on compare chez le Cobaye les activités vasodilatatrices périphériques d'une même dose intramusculaire (10 mg/kg) de nicotate de sodium et de β-pyridyl carbinol (2), on constate que : la réaction du nicotate est immédiate, le maximum d'action est atteint en 4 mn, la durée du phénomène est d'environ 25 mn. La vasodilatation du β-pyridyl carbinol démarre plus lentement, le maximum d'action a lieu vers la 10e minute et sa durée dépasse 1 h. Le phénomène global de vasodilatation est environ trois fois plus important pour le β-pyridyl carbinol que pour le nicotate de sodium.

Cette différence de comportement des deux produits peut s'expliquer comme étant due à une diffusion plus lente dans le cas du β-pyridyl carbinol. La forme de courbe trouvée avec cette substance ressemble en effet à celle que nous avons obtenue avec le nicotate de sodium dissous dans le propylèneglycol. Le fait d'utiliser le propylèneglycol, au lieu de l'eau, comme solvant du nicotate de sodium (2 mg/kg), augmente d'environ six fois le phénomène global de vasodilatation. Le solvant a en effet une influence sur la vitesse de diffusion, celle-ci étant un facteur important dans la durée du phénomène.

On peut, selon l'hypothèse des deux auteurs suisses, penser que le β-pyridyl carbinol se transforme en acide nicotinique, l'oxydation, étant une réaction enzymatique, n'est pas instantanée. La transformation de l'alcool en acide s'effectuant lentement, les récepteurs responsables de la vasodilatation seraient moins rapidement insensibilisés avec le β-pyridyl carbinol. La durée d'action de l'alcool se trouverait donc être plus longue que celle notée avec l'acide.

Nous avons, dans une Note précédente (3), montré que certains analogues de structure pouvaient inhiber l'action vasodilatatrice du nicotate de

sodium. Nous avons étudié le même problème dans le cas du β-pyridyl carbinol. Il existe une analogie de structure entre la pyridoxine et le β-pyridyl carbinol. Dans l'amino-3 propanol-1, l'atome d'azote de la fonction amine se trouve séparé de la fonction alcool par un même nombre de carbone que l'azote pyridinique de la fonction alcool en position 3 dans le β-pyridyl carbinol.



Comparaison de l'action vasodilatatrice périphérique de l'acide nicotinique (1) (acide β-pyridinecarboxylique) et du β-pyridyl carbinol (2).

Ces deux substances administrées préalablement en injection intramusculaire dans le propylène glycol sont capables d'inhiber la vasodilatation du β-pyridyl carbinol alors qu'elles se montrent inefficaces sur la vasodilatation du nicotate de sodium. On peut penser que la pyridoxine et l'amino-3 propanol-1 prennent sur l'enzyme, qui permet l'oxydation, la place qu'occuperait normalement le β-pyridyl carbinol. Nous nous trouverions ici dans le cas d'une inhibition enzymatique par compétition.

Enfin, lorsque nous provoquons la tachyphylaxie de l'action vasodilatatrice du nicotate de sodium chez le Cobaye par l'injection de doses répétées à courts intervalles, le β-pyridyl carbinol injecté à ce moment est incapable de provoquer une réaction vasomotrice périphérique. Mais la réciproque n'est pas vraie, en effet, après une tachyphylaxie provoquée par le β-pyridyl carbinol ou après une perfusion lente et prolongée du même produit à une concentration ne provoquant pas de vasodilatation, le Cobaye ne réagit plus à une nouvelle injection de β-pyridyl carbinol, mais se montre encore susceptible de répondre à une injection de nicotate de sodium.

Ces derniers résultats semblent plus difficiles à interpréter. On pourrait suggérer que l'alcool et l'acide agissent sur des récepteurs différents. Nous pensons plutôt que la transformation de l'alcool en acide se faisant lentement, les récepteurs responsables de la vasodilatation se trouveraient moins rapidement insensibilisés à l'acide nicotinique dans le cas du β-pyridyl carbinol. La tachyphylaxie notée avec cet alcool pourrait être provoquée par un blocage de l'activité de l'enzyme d'oxydation.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) K. FROMHERZ et H. SPIEGELBERG, *Helv. Physiol. Pharmacol. Acta*, 6, 1948, p. 42.

(2) L. CHEVILLARD et H. GIONO, *Actualités pharmacologiques*, 12e série, Masson, Paris, 1959, p. 129-169.

(3) L. CHEVILLARD et M. Cl. LAURY, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3746.

(*Laboratoire de Pharmacodynamie biochimique,*
École pratique des Hautes Études, Collège de France.)

VIROLOGIE. — *Un type particulier d'infection expérimentale chez la Tortue* (Testudo Græca *et* Testudo Mauritanica). Note (*) de MM. **Georges Blanc** et **Louis Ascione**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les tortues inoculées par voie intracardiaque avec une Rickettsia, *R. burneti* ou un virus (chorioméningite), font une infection sanguine sans symptômes, sans production d'anticorps. Le virus peut être isolé du sang au moins pendant 80 jours. Le nom d'infection sanguine non évolutive est proposé pour ce type particulier d'infection expérimentale.

Chez les Vertébrés à sang chaud l'infection expérimentale se manifeste par une réaction thermique accompagnée de lésions viscérales plus ou moins marquées. Elle peut aussi rester inapparente. Dans les deux cas il y a incubation, septicémie, puis apparition d'anticorps et immunité.

Un autre type d'infection est l'infection latente, qui ne se manifeste par aucun symptôme ou tout au moins par des symptômes localisés, à aucun moment elle ne provoque de septicémie, sauf lorsque d'infection latente, elle devient infection aiguë. Signalons encore l'infection latente qui succède à une infection aiguë, telles sont les infections à rickettsies ou à spirochètes. Toute autre est l'infection expérimentale que nous avons provoquée chez la Tortue.

Technique. — Le plastron ventral est perforé avec un petit trépan, à droite de la ligne médiane, dans l'écaille 4, à compter de la partie antérieure, et à l'angle supérieur formé par la ligne de séparation des écailles 3 et 4 (1).

L'opération est parfaitement supportée et l'orifice ainsi fait persiste au moins plusieurs mois. Par l'orifice ainsi formé une prise de sang par ponction cardiaque est faite pour vérifier qu'il y a bien eu virémie par inoculation à un animal sensible, en l'espèce le Cobaye. Ensuite, régulièrement, environ toutes les semaines qui suivent, une nouvelle prise de sang est faite, pour inoculation et examen sérologique. Les expériences ont été faites sur des tortues maintenues les unes, à 30° C, les autres à la température extérieure de 10 à 15° C (2). Dans une première série d'expériences, nous avons utilisé un virus de chorioméningite qui tue toujours le cobaye et une souche de *Rickettsia burneti* (*Q. fever*). Une prise de la température cutanée et de la température interne par l'orifice de trépanation a été faite aux tortues maintenues à 30° aussi bien qu'à celles maintenues à la température extérieure (3).

Résultats. — Les tortues inoculées avec *R. burneti* n'ont fait aucune réaction visible, leur température n'a pas été modifiée. Voici à titre d'exemple les températures cutanées et internes d'une tortue (T. 60) inoculée de *R. burneti* et conservée à 30° C. A la sorti de l'étuve température intracardiaque, 28°,9; cutanée, 28,8.

La température du laboratoire est de 23°,5. Donc, chute de 5° en 2 h 1/4. Mêmes observations chez les tortues inoculées avec le virus de chorioméningite.

20 mn après	T. I. C	27,9
	T. C	27,4
1 h 1/2 après	T. I. C	24,6
	T. C	24,[illegible]
2 h 1/4 après	T. I. C	23,8
	T. C	[illegible]

La séro-réaction d'agglutination faite suivant la technique de Giroud s'est toujours montrée négative même chez les tortues maintenues à 30°. Le sang est resté virulent au moins jusqu'au 80e jour.

Les tortues inoculées avec le virus de chorioméningite n'ont fait aucune réaction visible, aucune poussée de température. Actuellement nous avons isolé le virus du sang jusqu'au 50e jour qui a suivi l'inoculation.

Ainsi les tortues inoculées par voie intracardiaque s'infectent sans symptômes, sans production d'anticorps. La septicémie persiste pendant un temps considérable (4).

Nous proposons pour ce type particulier d'infection, sans réaction fébrile ni autres symptômes, sans production d'anticorps, avec très longue persistance du virus dans le sang, le nom d'infections sanguines non évolutives.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) G. Blanc et L. Ascione, *Bull. Soc. path. exot.*, 52, 1959, p. 564.

(2) Pendant les mois de février, mars et avril.

(3) Les températures ont été prises avec l'Electric universal thermometer Type TE 5, Ellab., Copenhague.

(4) Il n'y a pas lieu d'identifier ce mode d'infection à celui observé chez le Lapin inoculé de virus de chorioméningite. Si l'infection sanguine peut être longue, 30 jours, elle provoque l'apparition d'anticorps et d'un état d'immunité. De même en diffère l'infection du mouton avec le virus de l'anémie infectieuse des équidés. Outre que le Mouton fait une légère élévation de température, le sang virulent au 8e jour après la dernière inoculation ne l'est plus au 42e jour. (L. Balozet, *Arch. Inst. Pasteur Tunis*, 26, 1937, p. 33).

(*Institut Pasteur du Maroc.*)

VIROLOGIE. — *Production de phages par des « protoplastes » bactériens infectés par des préparations d'acide désoxyribonucléique.* Note (*) de MM. **Robert Wahl**, **Joseph Huppert** et Mme **Lise Emerique-Blum**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Shigella paradysenteriæ Y-6-R est infecté par le phage φ-X-174. Les acides nucléiques sont extraits par le laurylsulfate et par le phénol. Les extraits incubés avec des « protoplastes » et étalés avec des bactéries forment des centres infectieux. L'activité des extraits est détruite par la DNase mais résiste à la trypsine, à la RNase et à la chaleur, ce qui indique qu'elle est due à l'ADN.

Le rôle de l'acide désoxyribonucléique (ADN) dans la reproduction des bactériophages a été démontré par les travaux utilisant divers procédés expérimentaux indirects. A notre connaissance, la transmission directe du pouvoir infectieux du phage par des préparations comparables à celles décrites sous le terme « acide ribonucléique infectieux » pour certains virus des plantes et des animaux n'a pas encore été signalée.

Pour les essais de préparation de tels composés, nous avons tout d'abord choisi le phage φ-X-174 dont l'ADN particulier [1] paraissait le plus favorable. Nous avons extrait les acides nucléiques de bactéries infectées par ce phage car il avait été démontré pour certains virus animaux que des composés infectieux pouvaient être obtenus à partir des cellules infectées même lorsque la particule virusale ne pouvait être dissociée elle-même [2].

100 ml d'une culture exponentielle de *Shig. paradysenteriæ* Y-6-R en eau peptonée, contenant environ 10^9 germes/ml, sont infectés par le phage φ-X-174 à la multiplicité 4. (Dans ces conditions au moins 95 % des bactéries forment des centres infectieux.) Après des temps d'infection, à 37°, allant de 4 à 16 mn suivant l'extrait préparé, la culture est refroidie rapidement, et les bactéries, après deux lavages, sont resuspendues dans 3 ml de tampon phosphate 0,02 M pH 7,3 contenant 0,05 % de versène. Les acides nucléiques sont extraits par le laurylsulfate de sodium et quatre ou cinq déprotéinisations par agitation violente avec un égal volume de phénol saturé d'eau, suivie de six lavages à l'éther. Après précipitation par l'éthanol et cinq lavages par un mélange éthanol-tampon phosphate, ils sont redissous dans du tampon phosphate 0,02 M pH 7,3. Les détails de la préparation des acides nucléiques et les caractères d'un ADN transformant du pneumocoque ainsi obtenu sont décrits ailleurs [3].

A partir de 10^{11} bactéries ainsi infectées, nous obtenons (moyenne de huit expériences) 1,8 mg d'acide nucléique total avec environ 60 % d'ADN et 40 % d'ARN. Les protéines n'y sont pas décelables par la méthode de Lowry.

L'extraction et la conservation des extraits ont lieu à 4°.

Les phages intacts ont été recherchés par étalement avec des bactéries

sensibles, suivant la méthode de Gratia, sur plusieurs plaques de gélose, d'une quantité de chaque extrait correspondant au 1/5e de la totalité, soit environ 0,2 mg d'ADN. (Certains des extraits avaient été traités auparavant par la DNase.) L'absence de plages permet d'affirmer pour les sept extraits qu'ils contenaient moins de cinq phages résiduels par milligramme d'ADN.

Les « protoplastes » de *Shig. paradysenteriæ* Y-6-R ont été préparés par le lysozyme et versène suivant Fraser [1].

A 0,8 ml de protoplastes, on ajoute 0,1 ml d'une solution à 4 % de la sérum-albumine bovine fraction V. (L'efficacité de la sérum-albumine varie suivant la préparation commerciale utilisée) et 0,1 ml de l'extrait. Après 15 mn d'incubation à 37°, on prélève plusieurs échantillons de 0,1 ml du mélange et, après addition des bactéries sensibles, on étale par la méthode de Gratia (le phage φ-X-174 ne se multiplie pas dans ces conditions, même après plusieurs heures).

Le tableau I montre les résultats obtenus avec cinq extraits préparés séparément à partir des cultures bactériennes prises chacune à un temps différent de l'infection phagique : par exemple, « extrait 7 mn » signifie extrait préparé à partir des bactéries à la 7e minute de l'infection.

Formation des centres infectieux par les différents extraits.

Préparation utilisée.	Nombre de plages. pour 0,01 ml d'extrait.	pour 0,001 ml d'extrait.	par milligramme d'ADN.
Extrait 4 mn...........	5, 5, 2, 0	–	$1.2.10^3$
» 7 »...........	8, 5, 5, 4, 4, 4, 1	–	2.6.10
» 10 »...........	33, 30, 26, 25, 22, 12	3.2	1.10^4
» 13 »...........	112, 115, 66, 58	20, 19, 9, 6	5.10^4
» 16 »...........	environ 1 000, 800	70, 80	3.10^5

Chacun de ces extraits a été éprouvé parallèlement après incubation pendant 15 mn à 37° avec 1 à 5 μg/ml de DNase : *aucune plage*.

Les protoplastes de *E. coli* 36 ne donnent aucun résultat, bien que cette souche soit très sensible au phage φ-X-174.

Certains extraits ont été éprouvés après incubation 15 mn à 37° avec la trypsine et la RNase ou bien après chauffage 10 mn à 80°.

	Nombre de plages pour 0,01 ml d'extrait après traitement par Trypsine 10 μg/ml.	RNase. 10 μg/ml.	RNase. 1 μg/ml.	DNase. 1 μg/ml.	DNase. 0,1 μg/ml.	Chauffage 10 mn à 80°.
Extrait 7 mn....	4,4	8,4	5,3	0,0	0,0	–
Extrait 16 mn....	env. 1 000	450	env. 1 000	0	140	env. 1 000
	» 700	350	» 1 000	0	120	» 1 000

Le phage, dans des conditions identiques, a résisté aux mêmes enzymes; par contre il a été complètement inactivé par le chauffage à 70°.

L'ensemble de ces résultats montre que l'activité infectieuse de nos extraits n'est pas due au phage sous sa forme habituelle.

La résistance à la trypsine, au chauffage, au laurylsulfate de sodium et à la RNase (l'inactivation partielle par 10 μg/ml de RNase pourrait être due aux traces de DNase qu'elle contient) distingue nos extraits du facteur π de Mahler et Fraser correspondant au phage T_2, partiellement dissocié par l'urée (5).

La grande sensibilité à l'action de la DNase, la résistance à la chaleur et à la trypsine, permettent de penser que c'est l'ADN lui-même qui est responsable de l'activité infectieuse et rend peu probable le rôle d'un facteur protéique actif dans les extraits infectants. Toutefois, nous ne pouvons actuellement déterminer si cet ADN provient d'une particule phagique mûre ou d'un précurseur intracellulaire.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) R. S. Sinsheimer, *J. Mol. Biol.*, 1, 1959, p. 43-53.
(2) J. Huppert et F. K. Sanders, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2067-2070; *Nature*, 182, 1958, p. 515-517.
(3) J. Huppert et N. Rebeyrotte, *Bioch. Bioph. Acta* (sous presse).
(4) D. Fraser et H. R. Mahler, *Arch. Bioch. Biophys.*, 69, 1957, p. 166-177.
(5) H. R. Mahler et D. Fraser, *Virology*, 8, 1959, p. 401-424.

(*Institut Pasteur, Paris.*)

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Virulence de bactéries phytopathogènes pour des Vertébrés à sang chaud.* Note (*) de M. **Jean Brisou**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Depuis quelques années on isole du milieu marin, de poissons d'eau de mer et d'eau douce, de coquillages, d'animaux terrestres, de substances alimentaires, des bactéries offrant les caractères culturaux, biochimiques et antigéniques des *Erwinia*, *Phytobacterium*, *Xanthomonas* et *Pseudomonas*. Or ces micro-organismes étaient jusqu'ici considérés comme responsables de maladies des végétaux. Leur action pathogène pour les animaux était pratiquement inconnue.

Devant ces faits d'observation nous avons recherché le pouvoir pathogène pour les animaux à sang chaud de bactéries reconnues comme authentiquement responsables d'affections des végétaux et isolées directement de plantes malades.

Nous disposions d'une dizaine de souches : *Erwinia*, *Phytobacterium*, *Xanthomonas*, *Pseudomonas*.

Quatre d'entre elles se sont montrées particulièrement virulentes pour le Campagnol des orcades : *Microtus orcadensis*. Ce sont :

Xanthomonas tardicrescens, bactérie chromogène à pigment jaune isolée au Japon de plantes malades;

Phytobacterium panici-miliacei, souche d'origine hindoue;

Erwinia phytophtora, isolée d'une pourriture molle de la racine du poivrier au Mexique;

Pseudomonas cichorii, isolée en Allemagne d'une maladie des endives.

Ces germes ne nous sont pas parvenus sous ces noms. Il a été nécessaire d'en rectifier la taxinomie pour l'adapter aux règles de la systématique adoptée en France (à l'exception de la souche de *Pseudomonas cichorii*).

Le point essentiel était d'avoir la certitude du pouvoir pathogène de ces bactéries pour les plantes. Cette précision nous a été donnée de façon formelle : « Toutes ces bactéries étaient pathogènes pour les plantes et capables de détruire les végétaux en général » [Professeur Starr (1)].

Méthode expérimentale. — Les inoculations ont été pratiquées par voie péritonéale avec des cultures de 18 à 20 h en eau peptonée ou en eau de levure. Les animaux recevaient 0,5 ml de culture, ils étaient immédiatement isolés en bocaux de verre.

Dans une première expérience les *Microtus orcadensis* sont morts en : 10 h avec la souche de *Pseud. cichorii*, d'*Erw. phytophtora* et de *Xanth. tardicrescens*; en 24 h avec *Phyt. panici miliacei*.

Les animaux présentaient une simple congestion viscérale, on retrouvait les germes dans le sang du cœur, on pouvait les mettre en évidence dans

les frottis de foie et de rate. Certains présentaient des capsules parfaitement visibles sur les frottis d'organes.

Nous avons repris ces expériences sur des souris blanches. Tous les animaux sont restés indifférents à l'exception de ceux qui avaient été inoculés avec la souche d'*Erw. phytophtora* qui furent malades pendant 36 h seulement : inappétence, somnolence, poil hérissé. Puis tout rentra dans l'ordre rapidement.

Nous avons enfin inoculé à des souris des germes isolés de *Microtus* morts de maladie expérimentale. Là encore les souris restèrent indifférentes.

Les germes cultivés en partant du sang du cœur des animaux morts ont été comparés aux souches originelles. Nous n'avons observé aucune modification majeure. Seule la souche d'*Erw. phytophora* primitivement caractérisée par une réaction au rouge de méthyl positive a perdu cette propriété après passage sur l'animal sensible.

Une autre expérience a été effectuée avec une souche de *Xanth. tardicrescens* en culture vieille de trois semaines. Alors que les cultures jeunes tuaient le *Microtus* en 10 h, les cultures anciennes le tuaient en 7 jours. L'autopsie ne révélait là encore aucune lésion spécifique. On notait une simple congestion viscérale.

Discussion et conclusion. — Ces résultats expérimentaux montrent que des bactéries phytopathogènes authentiques isolées de maladies de végétaux peuvent être très virulentes pour certains animaux à sang chaud. Le *Microtus orcadensis* paraît particulièrement réceptif puisqu'il peut mourrir quelques heures après l'inoculation intrapéritonéale de microbes phytopathogènes.

Le fait d'isoler des *Erwinia*, des *Phytobacterium*, des *Xanthomonas*, des *Pseudomonas*, agents habituels de maladies des végétaux chez des animaux, ne doit pas surprendre. Leur rôle en pathologie animale est peut-être plus important qu'on ne le supposait. Il était nié, ou négligé. Il mérite au contraire d'être précisé. De telles bactéries sont fréquentes dans le milieu extérieur, certaines souches peuvent sans doute s'adapter aux animaux au cours d'inoculations accidentelles et acquérir des propriétés pathogènes nouvelles. Il n'est pas interdit de penser à des passages de plantes aux insectes, et des insectes aux animaux, ou d'invoquer d'autres mécanismes de transmission. On rejoint ainsi des opinions soutenues il y a déjà plusieurs années par Ch. Nicolle.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) M. le Professeur Starr de l'Université de Davis (Californie), Section de Phytopathologie a bien voulu nous adresser les souches.

(*École de Médecine, Poitiers.*)

CANCÉROLOGIE. — *Parallélisme entre l'inhibition de la cancérogenèse de métaux et la libération de l'histamine engagée.* Note de Mlle SIMONE HATEM, présentée par M. Christian Champy.

Le sel monocalcique disodique d'éthylène diamine tétracétique (E. D. T. A.) inhibe par compétition la complexion de l'histamine au glucinium mais laisse intense la complexion de l'histamine au cobalt. Les résultats sont à rapprocher du fait que ce sel est utilisable contre le glucinium mais reste sans effet contre le cobalt.

Dans un travail récent, il est apparu que le sel monocalcique disodique d'éthylène diamine (E. D. T. A.) couramment utilisé pour combattre la cancérogenèse du nickel, combat par compétition la complexion de l'histamine (Hi) par le métal [1]. Il importait d'étendre l'étude à d'autres métaux cancérigènes bivalents et, en particulier, au glucinium et au cobalt, ces deux métaux formant avec Hi des complexes caractérisés. Or, le sel E.D.T.A. est utilisé avec succès contre le glucinium mais non contre le cobalt.

La présente Note révèle que la complexion Be-Hi est anéantie en présence de E. D. T. A. quand la complexion Co-Hi demeure intense dans les mêmes conditions.

L'étude a été conduite selon la méthode des variations continues appliquée à l'absorption lumineuse dans l'ultraviolet.

1. *Étude du complexe* Be-Hi. — Le chlorure de glucinium ($BeCl_2$) M/100 mis en présence de Hi de même titre en proportions variables et à volume constant, suivant la méthode de Job, fait apparaître un précipité gélatineux d'hydroxyde qui se solubilise au fur et à mesure que le chélate Be-Hi prend naissance [2]. Les courbes 1 et 2 de la figure 1, illustrent le phénomène où le minimum et le maximum marquent les différentes étapes de la réaction. Si l'on introduit dans chacun des mélanges de Job, le sel E. D. T. A. en poudre, une solubilisation partielle de la poudre se produit. L'examen du filtrat révèle que la complexion Be-Hi régresse et s'annule quand la complexion Be-E. D. T. A. s'accomplit (*fig.* 1, courbes 3, 4, 5 et 6). En effet, la densité optique du mélange Be-E. D. T. A. est portée sur l'axe gauche des ordonnées et l'affinité de Be pour E. D. T. A. se traduit par une absorption lumineuse qui s'élève rapidement sur cet axe. Dans les conditions d'épaisseur et de longueurs d'onde qui rendent nulle cette absorption et qui, de ce fait, dissimulent le complexe Be-E. D. T. A., la courbe des variations continues Be-Hi n'indique aucune particularité sensible (courbes 3, *fig.* 1). Prenons une courbe dont l'ordonnée à l'origine est élevée (courbe 5) et partons de l'axe vertical droit sur lequel la densité optique du mélange Hi-E. D. T. A. est portée : le minimum marqué sur la courbe 5 indique la naissance de la réaction Be-E. D. T. A., réaction qui atteindra sur l'axe gauche sa plénitude.

2. *Étude du complexe* Co-Hi. — On rappelle que les systèmes Co^{++}Hi s'oxydent à l'air en phase aqueuse et que le complexe Co^{++}Hi atteint, après trois semaines environ, une stabilité qu'il conserve. Introduisons le

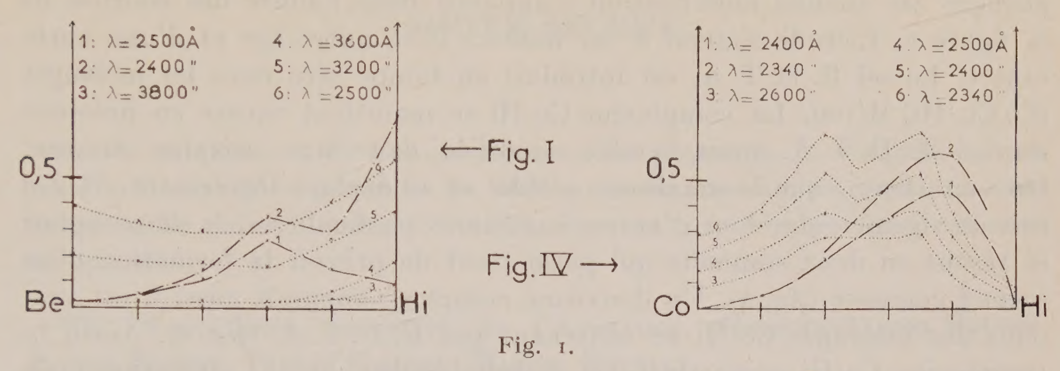


Fig. 1.

Courbes —·— Système (Be Cl_2-Hi) 0,01 M. Age des mélanges hétérogènes : 18 jours. Densité du filtrat observée sous 2 cm d'épaisseur.

Courbes ..... Système (Be Cl_2-Hi) 0,01 M + sel E. D. T. A. Sel introduit dans les mélanges au temps zéro. Age des mélanges hétérogènes : 18 jours. Densité du filtrat observée sous 1 cm d'épaisseur.

Fig. 4.

Courbes —·— Système (Co Cl_2-Hi) 0,01 M. Age des mélanges homogènes : 1 mois. Densité des mélanges observée sous 0,02 cm d'épaisseur.

Courbes ..... Système (Co Cl_2-Hi) 0,01 M + sel E. D. T. A. Sel introduit dans les mélanges âgés de 1 mois. Densité du filtrat observée sous 0,02 cm d'épaisseur.

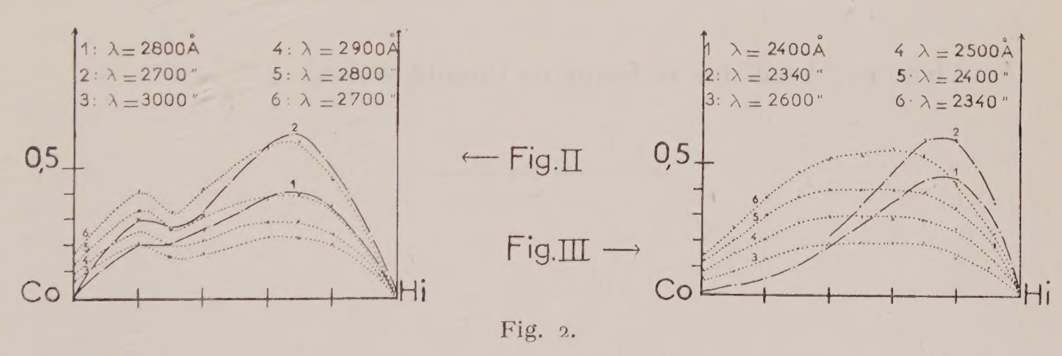


Fig. 2.

Courbes —·— Système [Co $(NO_3)_2$-Hi] 0,005 M. Age des mélanges homogènes : 1 an. Densité des mélanges observée sous 0,1 cm d'épaisseur.

Courbes ..... Système [Co $(NO_3)_2$-Hi] 0,005 M + sel E. D. T. A. Sel introduit dans les mélanges âgés de 1 an. Age des mélanges hétérogènes : 1 mois. Densité du filtrat observée sous 0,1 cm d'épaisseur.

Fig. 3.

Courbes —·— Système (Co Cl_2-Hi) 0,01 M. Age des mélanges homogènes : 1 mois. Densité des mélanges observée sous 0,02 cm d'épaisseur.

Courbes ..... Système (Co Cl_2-Hi) 0,01 M + sel E. D. T. A. Sel introduit dans les mélanges au temps zéro. Age des mélanges hétérogènes : 1 mois. Densité du filtrat observée sous 0,02 cm d'épaisseur.

Fig. 1 à 4. — Variations continues. Densité optique des mélanges de solutions aqueuses équimoléculaires avec et sans le sel E. D. T. A.

sel E. D. T. A. dans les mélanges aqueux Co $(NO_3)_2$-Hi, mélanges anciens, stables, où le complexe Co-Hi préexiste. Examinons, comme précédemment, le filtrat du milieu hétérogène. Cet examen révèle que Hi reste engagée car aucune modification n'apparaît dans l'allure des courbes de la figure 2. L'étude s'étend à des milieux d'un autre âge et d'une autre espèce. Le sel E. D. T. A. est introduit au temps zéro dans les mélanges [Co Cl_2-Hi] M/100. La complexion Co-Hi se maintient encore en présence du sel E. D. T. A. mais semble modifiée dans une certaine mesure. On voit (*fig.* 3) que le maximum s'étale et se déplace légèrement. Il y a lieu de signaler que dans d'autres conditions particulières, le dôme aplati se résout en deux sommets qui permettent de prévoir la formation d'un second composé (*fig.* 4). Un deuxième complexe apparaît aussi il est vrai dans des mélanges Co-Hi ne contenant pas E. D. T. A. (*fig.* 2). Ainsi, la complexion Co-Hi comporte-t-elle vraisemblablement une altération mais la complexion subsiste intense. Le résultat paraît particulièrement saisissant en raison de l'étroite parenté Ni-Co.

Il se vérifie donc que la complexion de Hi est ou n'est pas inhibée selon que la cancérogenèse est ou n'est pas combattue.

Le dosage biologique de Hi dans les différents milieux vient à l'appui de ces expériences. Le travail biologique sera publié dans le détail.

(1) S. HATEM, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2962.
(2) S. HATEM, *Chimia*, 14, 1960, p. 130-133.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité national de physique, la délégation française à l'Assemblée générale de l'**Union internationale de physique pure et appliquée** qui se tiendra à Ottawa, du 7 au 9 septembre 1960, est ainsi composée :

MM. **Louis Néel**, membre de l'Académie, **Georges-Albert Boutry**, **Pierre Fleury**, **Pierre Rouard**, **Marcel Rouault**.

La séance est levée à 15 h 55 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mai 1960.

(Suite et fin.)

Supp. 124 of *Acta Pædiatrica*, 1960 : *Free erythrocyte copro- and protoporphyrin a methodological and clinical study*, by Lars Wranne. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1960; 1 fasc. 24,5 cm.

Studies on the ecology, taxonomy and physiology of swedish insect-associated blue stain fungi, especially the genus ceratocystis, by Aino Mathiesen-Käärik. Thèse. Odense, Andelsbogtrykkeriet, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Acta Academiae regiae scientiarum Upsaliensis. 7. Spontaneous and X-ray-induced somatic aberrations in Solanum tuberosum L., by Aage Heiken. Thèse. Stockholm, Almqvist and Wiksell, 1960; 1 fasc. 24,5 cm.

On the excretion and the metabolism of histamine, by Kerstin Lindahl-Kiessling. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Library of theoria, nº 4. *Some problems in logical model-theory*, by Lars Svenonius. Thèse. Lund, CVK Gleerup; Copenhagen, Ejnar Munksgaard, 1960; 1 fasc. 22 cm.

Grafted skin. Observations on innervation and other qualities, by Bengt Pontén. Thèse. Extrait de *Acta chirurgica scandinava. Stockholm, suppl.* 257. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Svensk Botanisk Tidskrift, Band 54, Heft 2, 1960. *Genetical and physiological studies on Collybia velutipes*, by Karin Aschan-Aberg. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1960; 1 fasc. 23,5 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Étude des constantes des équilibres isotopiques du deutérium entre l'eau et les hydrures des métalloïdes de la deuxième famille*, par Danièle Marx. Rapport CEA, nº 1382. Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1960; 1 fasc. 27 cm.

Contribution à la théorie à interaction non locale de Heitler-Arnous. Application au calcul du moment magnétique anormal du nucléon, par Yvonne Héno. Thèse. Paris, Masson, 1960; 1 fasc. 22,5 cm.

Pierre Curie, sa vie, son œuvre (Centième anniversaire de sa naissance), par Jacques Nicolle, in *Revue des Sociétés savantes de Haute-Normandie, Sciences*, nº 17, 1960. Conférence prononcée devant l'Académie de Rouen le 21 novembre 1959; 1 fasc. 24 cm.